

LS Z 802

BERICHTE  
aus dem  
**INSTITUT FÜR MEERESKUNDE**  
an der  
CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT · KIEL



Nr. 272

**Anthropogenes CO<sub>2</sub> im Nordatlantik:**

Methodische Entwicklungen und Messungen zur  
Quantifizierung  
des anthropogenen CO<sub>2</sub>-Signals

von  
Arne Körtzinger

1995

DOI 10.3289/IFM-BER-272

---

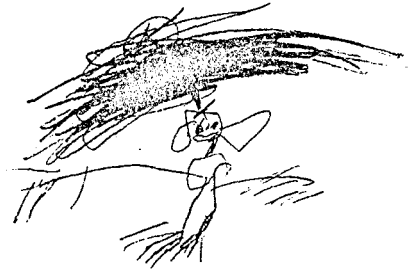
Kopien dieser Arbeit können bezogen werden durch:

Institut für Meereskunde  
Abteilung Meereschemie  
Düsternbrooker Weg 20  
D-24105 Kiel

ISSN 0341 - 8561

*Für Nina,*

die ihren Papa nun endlich wieder  
richtig genießen kann ...





In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern,  
die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben,  
während sich der weite Ozean des Unbekannten  
vor unseren Augen erstreckt.

*Isaac Newton*

## Abstract

An automated analytical system for the continuous underway measurement of the CO<sub>2</sub> partial pressure in surface seawater and overlying air was developed. The system is based on equilibration of a continuous flow of seawater with a fixed volume of air which is being re-circulated through the system. The CO<sub>2</sub> content of seawater equilibrated or ambient air is monitored by infrared detection with a NDIR gas analyzer. The system is PC-interfaced and fully automated. Results from laboratory experiments as well as sea trials and intercomparison exercises are reported. It is shown that the system is characterized by a very short time constant of 75 s. The results from an at-sea intercomparison with a similar system show an excellent agreement.

The results and discussion sections are mainly based on measurements along the WOCE-WHP transect A2 obtained during *Meteor* cruise 30-2 in Oct./Nov. 1994 and basically carry three separate topics: 1) pCO<sub>2</sub> measurements and CO<sub>2</sub> flux calculations, 2) nutrients and oxygen measurements and calculations of the Redfield ratios, and 3) measurements of total dissolved inorganic carbon (C<sub>T</sub>) and calculation of the penetration depth and inventory of anthropogenic CO<sub>2</sub>.

The pCO<sub>2</sub> measurements reveal a moderate CO<sub>2</sub> sink in the North Atlantic Ocean during the prevailing late-summer situation with a mean partial pressure difference (sea-air) of -28.5  $\mu$ atm. The data show no firm correlation with seawater temperature and concentrations of chlorophyll a. The pattern is clearly dominated by the air-sea invasion of CO<sub>2</sub> with a concomitant increase of C<sub>T</sub> values towards the east. The calculated Revelle factor for the whole data set is 8.8. Net fluxes of CO<sub>2</sub> were computed according to two different parametrizations which can be regarded as upper and lower limit of the available range of parametrizations. The resulting mean fluxes are 4.8 and 8.7 mmol·m<sup>-2</sup>·d<sup>-1</sup>.

Two different concepts for the calculation of the Redfield ratios were applied. Both suffer from the rather complex mixing patterns of the water masses encountered along the WOCE-WHP transect A2 resulting in considerable errors of the calculated ratios. However, the results underline previous findings which have important implications for the calculation of the anthropogenic signal.

The penetration of anthropogenic carbon dioxide in the North Atlantic Ocean was calculated using a back-calculation method for "preformed" values of C<sub>T</sub>. The results show that surface water along the transect contains almost its full component of anthropogenic CO<sub>2</sub> (ca. 62  $\mu$ mol·kg<sup>-1</sup>). Anthropogenic CO<sub>2</sub> has penetrated through the entire water column west of the Mid-Atlantic Ridge: even in the deepest waters (5000 m) a mean value of 10.4  $\mu$ mol·kg<sup>-1</sup> excess CO<sub>2</sub> was estimated. The maximum penetration depth in the eastern basin was observed at 3600 m. A total excess CO<sub>2</sub> inventory of 29 Gt C was calculated for the North Atlantic Ocean (15°-65°N) from separate polynomial fit functions for both basins, being 18-23 % of literature values for the oceanic uptake of excess CO<sub>2</sub> between 1750 and 1994 as obtained from model calculations.

The results clearly demonstrate that the North Atlantic Ocean with the downward moving limb of the "great ocean conveyor" plays a key role in the oceanic uptake of CO<sub>2</sub>. It is this part of world ocean where the deepest penetration of the anthropogenic CO<sub>2</sub> signal can be observed.

# Inhaltsverzeichnis

I	Verzeichnis der Abbildungen .....	IV
II	Verzeichnis der Tabellen.....	VIII
III	Verzeichnis der Abkürzungen .....	IX
<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1	Das ozeanische Karbonatsystem.....	3
2.2	Konzepte zur Berechnung des CO <sub>2</sub> -Austausches zwischen Ozean und Atmosphäre ("Air-Sea Exchange") .....	9
2.2.1	Grundlagen des Gasaustausches .....	9
2.2.2	Modelle zum Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Ozean und phänomenologische Aspekte .....	12
2.2.3	Methoden zur Bestimmung von Transferkoeffizienten .....	15
2.2.4	Die Berechnung des Nettoflusses von CO <sub>2</sub> zwischen Atmosphäre und Ozean .....	16
2.3	Das Konzept des "preformed" C <sub>T</sub> <sup>0</sup> zur Quantifizierung des anthropogenen Anteils am aktuellen Gesamtkarbonatgehalt .....	22
2.4	Berechnung des Redfield-Verhältnisses entlang Isopyknen im Nordatlantik .....	29
<b>3.</b>	<b>Material und Methoden.....</b>	<b>33</b>
3.1	Bestimmung des CO <sub>2</sub> -Partialdrucks ( $p\text{CO}_2$ ) .....	33
3.1.1	Prinzipielle Verfahren zur Bestimmung des CO <sub>2</sub> -Partialdrucks .....	33
3.1.2	Entwicklung eines Analysesystems zur Bestimmung des CO <sub>2</sub> -Partialdrucks.....	36
3.1.2.1	Auswahl des Verfahrens zur Bestimmung des CO <sub>2</sub> -Partialdrucks.....	36
3.1.2.2	Bauweise und Funktionsprinzip des $p\text{CO}_2$ -Systemes.....	37
3.1.2.3	Verwendete Komponenten und Bauteile .....	48
3.1.2.4	Software für Datenaustausch und Systemsteuerung .....	50
3.1.2.5	Berechnung des $p\text{CO}_2$ aus dem Meßwert für $x\text{CO}_2$ .....	52

3.2	Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes ( $C_T$ ) .....	53
3.2.1	Prinzipielle Verfahren zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes .....	53
3.2.2	Funktionsbeschreibung des Analysesystems zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts (SOMMA) .....	54
3.2.2.1	Der SOMMA-Extraktor .....	54
3.2.2.2	Die coulometrische $CO_2$ -Messung .....	58
3.2.2.3	Berechnung und Darstellung des Ergebnisses.....	60
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>61</b>
4.1	Durchgeführte Meßkampagnen .....	61
4.2	Experimente zur Qualitätssicherung der Analyseverfahren .....	61
4.2.1	$CO_2$ -Partialdruckmessung .....	61
4.2.1.1	ALKOR-Reise 66-2 .....	61
4.2.1.2	Internationaler $pCO_2$ -Workshop .....	65
4.2.1.3	VALDIVIA-Reise 148-2 (Interkalibrierung auf See) .....	70
4.2.1.4	Laborexperimente .....	75
4.2.2	$C_T$ -Bestimmung (SOMMA-System) .....	81
4.2.2.1	Wahl des Trägergases .....	81
4.2.2.2	Wahl des "Headspace"-Gases .....	81
4.2.2.3	Zellkonditionierung und -lebensdauer.....	82
4.2.2.4	Einfluß von Fremdlicht auf die Coulometrie .....	82
4.2.2.5	Referenzmaterialien.....	83
4.2.2.6	Optimale Meßroutine .....	83
4.3	Ergebnisse der $pCO_2$ -Messungen.....	85
4.4	Berechnung des $CO_2$ -Flusses zwischen Ozean und Atmosphäre.....	93
4.5	Übersicht der Ergebnisse der Nährstoff- und Sauerstoffmessungen (METEOR 30-2) .....	97
4.6	Ergebnisse der $C_T$ -Messungen (METEOR 30-2).....	101
4.7	Berechnung des Redfield-Verhältnisses entlang Isopyknen (METEOR 30-2) .....	103
4.8	Berechnung des anthropogenen Anteils im Gesamtkarbonat über das Konzept des "preformed" $C_T$ .....	112

<b>5.</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>121</b>
5.1	$p\text{CO}_2$ -Messungen und $\text{CO}_2$ -Flußberechnungen .....	121
5.2	Berechnung des Redfield-Verhältnisses .....	124
5.3	$\text{C}_\text{T}$ -Messungen und das Konzept der "preformed" $\text{C}_\text{T}$ -Werte .....	126
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>130</b>
<b>7.</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>131</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>132</b>

## **Anhang**

Anhang I  
 Anhang II  
 Anhang III  
 Anhang IV  
 Anhang V

# I Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1 Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten und Transferwiderstände beim Gasaustausch über die Luft-Wasser-Grenzfläche (nach LISS und SLATER 1974).
- Abb. 2 Idealierte Darstellung der Abhängigkeit der Transfargeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit  $u$ . Dargestellt sind die in Windtunnel-Experimenten identifizierten Windregimes mit linearen Abhängigkeiten (aus LISS und MERLIVAT 1987).
- Abb. 3 Gleichzeitig bestimmte Werte der Transfargeschwindigkeiten für  $O_2$  und  $CO_2$  als Funktion der Windgeschwindigkeit in 10 cm Höhe über der Wasseroberfläche (aus LISS 1973).
- Abb. 4 Normierte Rayleigh-Verteilungsfunktion zur Bestimmung der Verteilung der Windgeschwindigkeiten (in  $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ -Intervallen) für eine mittlere Windgeschwindigkeit von 7.4 m/s. Dargestellt sind ebenso die relativen Beiträge der Geschwindigkeitsintervalle zur Gesamt-Transfargeschwindigkeit.
- Abb. 5 Schematische Darstellung der drei wichtigsten Bauformen von Equilibratoren: a) Duschen-Typ, b) Fritten-Typ, c) Laminarfluß-Typ (schwarze Pfeile: Wasserstrom, durchbrochene Pfeile: Gasstrom).
- Abb. 6 Schematische Darstellung des Equilibrators.
- Abb. 7 Schematische Darstellung des Analysesystems zur kontinuierlichen Messung des  $CO_2$ -Partialdrucks im Meerwasser.
- Abb. 8 Funktionsprinzip des Multipositionsventils.
- Abb. 9 Prinzipskizze der Ventilstellungen und Flußwege für die verschiedenen Meß-Modi (links: Equiliberator-Messung, rechts: Kalibrierung bzw. Atmosphäre-Messung).
- Abb. 10 Schematische Darstellung der Verbindungen zwischen Steuerrechner und den einzelnen Systemkomponenten.
- Abb. 11 Organisation der Meßroutinen in Haupt- und Nebenschleife.
- Abb. 12 Funktionsschema des SOMMA "dynamic headspace" Analysesystems (HSG = "Headspace"-Gas, PG = Pneumatikgas, TG = Trägergas, ATG = Trägergas-Nebenstrom, HTG = Trägergas-Hauptstrom, K = Kondensor, T = Trockenrohr, O = ORBO-53-Rohr, A = Auslaß).
- Abb. 13 Schematische Darstellung der Gaskalibrierung des SOMMA-Systems.
- Abb. 14 Fahrtroute der ALKOR-Reise 66-2 von Frederikshavn/DK nach Kiel mit der Lage der Oberflächenschnitte A-B und B-C (Mai 1994).
- Abb. 15 Oberflächenprofile des  $pCO_2$  entlang Transect A-B durch die Nordsee. Die Lage des Transects ergibt sich aus Abb. 14 (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).
- Abb. 16 Oberflächenprofile des  $pCO_2$  entlang Transect B-C durch die Nordsee. Die Lage des Transects ergibt sich aus Abb. 14. Die aus  $C_T$  und  $A_T$  berechneten  $pCO_2$ -Werte sind als Referenz ( $\blacktriangle$ ) eingetragen (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).

- Abb. 17 Auftragung der 1-Min-Mittelwerte von Meerwasser- $p\text{CO}_2$  und Wassertemperatur für die jeweilige Probennahmetiefe während eines Stationsexperiments in der inneren Deutschen Bucht (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).
- Abb. 18 Ergebnisse der Meßreihe von CMDL-Standardgasen. Aufgetragen ist die Abweichung der gemessenen von den "wahren" Werten in Abhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Gehalte der Standardgase. Die beiden Regressionsgeraden sind mit Steigung und Bestimmtheitsmaß eingezeichnet.
- Abb. 19 Ergebnisse der Meßreihe mit trockenem und feuchtem Keeling-Standardgas. Aufgetragen ist die Abweichung der gemessenen 1-Minuten-Mittelwerte vom "wahren" Wert. Zusätzlich ist der gemessene  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbruch eingezeichnet.
- Abb. 20 Ergebnisse des  $p\text{CO}_2$ -Workshops (Experiment 4): neben dem Verlauf des  $p\text{CO}_2$  und der Equilibratortemperatur ist die lineare Regression der  $p\text{CO}_2$ -Messungen für die jeweiligen Reservoirs dargestellt.
- Abb. 21 Lage des Transects A-B des  $p\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser in der östlichen Nordsee (VALDIVIA-Reise 148-2, September 1994).
- Abb. 22 Superposition der mit dem IFM- und IOW-System auf dem Transect A-B gewonnenen  $p\text{CO}_2$ -Profile in Atmosphäre und Meerwasser (VALDIVIA-Reise 148-2). Alle dargestellten Meßwerte sind 1-Min-Mittelwerte.
- Abb. 23 Ausschnitt von 165 min Dauer mit der "Feinstruktur" der  $p\text{CO}_2$ -Kurven (Lage der Vergrößerung entsprechend Kasten in Abb. 22).
- Abb. 24 Überlagerung von absoluter Differenz der 1-Min-Mittelwerte beider  $p\text{CO}_2$ -Profile und absolutem  $p\text{CO}_2$ -Gradient (berechnet auf IFM-Profil).
- Abb. 25 Auftragung der 12s-Mittelwerte von  $\text{CO}_2$ -Molenbruch und Wassertemperatur während des Stufenexperiments. Der Nullpunkt der Zeitachse entspricht dem Eintreffen der zweiten Probe am Kolonnenkopf des Equilibrators.
- Abb. 26 Auftragung von  $-\ln(p_a \cdot p_w / p_a^0 \cdot p_w^0)$  gegen die Experimentzeitachse (analog für  $T$ ). Dargestellt sind auch die Regressionsgeraden für die beiden Parameter.
- Abb. 27  $\text{CO}_2$ -Molenbruch, Taupunkttemperatur und Wasserbadtemperatur (jeweils 1-Min-Mittelwerte) während der Feuchtmessung eines Standardgases, aufgetragen gegen die Zeit. Die gestrichelte Linie entspricht dem  $\text{CO}_2$ -Molenbruch des Kalibrierungsgases.
- Abb. 28 Meßphasen des Experiments zur Feuchtmessung eines Standardgases bei drei hinreichend stabilen Wasserbadtemperaturen. Die Oszillation des  $\text{CO}_2$ -Molenbruchs ist auf die oszillierende Wasserbadtemperatur (Regelkreis) zurückzuführen.
- Abb. 29 Fließschema der Meßroutine mit dem SOMMA-System zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts.
- Abb. 30 Fahrtroute der METEOR-Reise 30-2 von Hamburg nach St. John's, Neufundland/Kanada (Oktober/November 1994).
- Abb. 31 Horizontalprofile von  $p\text{CO}_2$  in Oberflächenwasser und Atmosphäre, auf  $20^\circ\text{C}$  normiertem  $p\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser, Oberflächenwassertemperatur (SST) sowie Salzgehalt zwischen  $8^\circ\text{O}$  und  $20^\circ\text{W}$  (METEOR-Reise 30-2).
- Abb. 32 Horizontalprofil des  $p\text{CO}_2$  in Oberflächenwasser und Atmosphäre, auf  $20^\circ\text{C}$  normiertem  $p\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser, Oberflächenwassertemperatur (SST) sowie Salzgehalt zwischen  $20^\circ\text{W}$  und  $52^\circ\text{W}$  (METEOR-Reise 30-2).

- Abb. 33 Auftragung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$  gegen die Oberflächenwassertemperatur (SST). Die Kreuze kennzeichnen Daten aus dem offenen Ozean. Die Rauten stehen für Daten aus dem Bereich der Front zwischen NACW und SAW.
- Abb. 34 Normiertes Gesamtkarbonat und Chlorophyll *a*-Gehalte im Oberflächenwasser des Nordatlantiks entlang WOCE-Transect A2 (METEOR-Reise 30-2).
- Abb. 35 Auftragung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$  gegen den Gehalt von Chlorophyll *a* im Oberflächenwasser.
- Abb. 36 Auftragung von  $\ln p\text{CO}_2$  ( $S=35,17,35^\circ\text{C}$ ) gegen  $\ln nC_T$ . Die Geradensteigung entspricht dem Revellefaktor *R*.
- Abb. 37 Vektordarstellung der Windgeschwindigkeit und Richtung auf der Basis von 1-h-Mittelwerten entlang der Fahrtroute der METEOR-Reise 30-2 (Okt./Nov. 1994).
- Abb. 38 Auftragung der 1°-Mittelwerte von a)  $p\text{CO}_2$  (Meerwasser),  $p\text{CO}_2$  (Atmosphäre), b) aktueller und klimatologischer Windgeschwindigkeit, c)  $\text{CO}_2$ -Transfergeschwindigkeit und d)  $\text{CO}_2$ -Fluß entlang des Oberflächenschnittes über den Nordatlantik zwischen  $8^\circ\text{W}$  und  $49^\circ\text{W}$  (METEOR-Reise 30-2).
- Abb. 39 Auftragung der Sauerstoff- (links) und Silikatkonzentrationen (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole entsprechen der Aufteilung der Stationen in westliches (Stat. 437-458) und östliches Becken (Stat. 459-482, 484-486). Drei Stationen (483, 487, 488) bilden die dritte Gruppe einer flachen, subarktischen Wassermasse (SAW) aus der Labradorsee.
- Abb. 40 Auftragung von Phosphat- (links) und Nitratkonzentrationen (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole entsprechen der Dreiteilung der Stationen.
- Abb. 41 Die Variable "NO" in Abhängigkeit des Salzgehalts für alle Proben unterhalb der euphotischen Schicht (ca. 100 m).
- Abb. 42 Die Variable  $\text{PO}_4^0$  in Abhängigkeit des Salzgehalts für alle Proben unterhalb der euphotischen Schicht (ca. 100 m).
- Abb. 43 Auftragung von  $C_T$  (links) und  $nC_T$  (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole geben die Dreiteilung der Stationen wieder.
- Abb. 44 Isoliniendarstellung der normierten  $C_T$ -Werte entlang des Ost-West-Profileschnitts. Dargestellt sind ebenso die Lage der Stationen sowie die Tiefen der einzelnen Proben.
- Abb. 45 Tiefenlage der beiden Isopyknen 27.00 und 27.20 auf 50 Stationen entlang des WOCE-Schnittes A2 im Nordatlantik.
- Abb. 46 Regression von potentieller Temperatur  $\theta$  und  $\text{O}_2$ -Konzentration entlang den Isopyknen 27.00 (a) und 27.20 (b) im Nordatlantik. Die gestrichelte Linie ist die Sättigungskurve von  $\text{O}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur. Der Schnittpunkt beider Linien bezeichnet die ungefähren "preformed"-Werte  $\theta^0$  und  $\text{O}_2^0$ .
- Abb. 47 Regression der Konzentrationen von  $\text{PO}_4$  (a),  $\text{NO}_x$  (b),  $C_T$  (c) sowie  $A_T$  (d) und  $\text{O}_2$ -Konzentrationen entlang der Isopykne 27.00 im Nordatlantik. Angegeben sind jeweils die Steigung der Ausgleichsgeraden und die mit Hilfe von  $\text{O}_2^0$  berechneten "preformed"-Werte.
- Abb. 48 Regression der Konzentrationen von  $\text{PO}_4$  (a),  $\text{NO}_x$  (b),  $C_T$  (c) sowie  $A_T$  (d) und  $\text{O}_2$ -Konzentrationen entlang der Isopykne 27.20 im Nordatlantik. Angegeben sind jeweils die Steigung der Ausgleichsgeraden und die mit Hilfe von  $\text{O}_2^0$  berechneten "preformed"-Werte.



- Abb. 49 Auftragung von "NO" gegen den Salzgehalt auf den Isopyknen 27.00 (a) und 27.20 (b). Dargestellt sind die von MINSTER und BOULAHID (1987) für den TTO-NAS-Datensatz gefundenen Mischungsverhältnisse sowie drei TTO-Stationen südlich der Grand Bank vor Neufundland. Die durch invertierte Symbole hervorgehobenen Datenpunkte wurden in der weiteren Betrachtung als Endglieder ausgewählt.
- Abb. 50 Korrelationen zwischen  $\Delta AOU$ ,  $\Delta P$  und  $\Delta N$  für die Isopykne 27.00, basierend auf einem Konzept von MINSTER und BOULAHID (1987).
- Abb. 51 Korrelationen zwischen  $\Delta AOU$ ,  $\Delta P$  und  $\Delta N$  für die Isopykne 27.20, basierend auf einem Konzept von MINSTER und BOULAHID (1987).
- Abb. 52 Auftragung der "mixed layer"-Werte (obere 40 m) der  $O_2$ -Sättigung gegen den Druck. Die punktierte Linie entspricht 100 %  $O_2$ -Sättigung (nach WEISS 1970).
- Abb. 53 Auftragung von  $nCT$  gegen  $\theta$  für die "mixed layer"-Proben aus allen 28 Stationen. Für die Stationen der 3. Gruppe (SAW) findet sich eine eigene Korrelation.
- Abb. 54 Superposition der  $nCT$ - $\theta$ -Korrelationen aus der Literatur, dieser Arbeit und einer früheren Arbeit von Mintrop (unveröffentlicht) für den Bereich des Atlantiks. Die Endpunkte der Geraden bezeichnen den Temperaturbereich, auf dem die Bestimmung der jeweiligen Korrelation beruht.
- Abb. 55 Isoliniendarstellung der berechneten  $\Delta CT^0$ -Werte entlang des Ost-West-Schnittes der *METEOR*-Reise 30-2.
- Abb. 56 Auftragung von  $\Delta CT - 0.5 \Delta AT$  gegen  $AOU$  für die Daten des östlichen Beckens. Die Daten folgen linearen Beziehungen, die für die drei markanten Bereiche der  $AOU$ -Tiefenprofile aufgestellt werden können: Oberfläche bis  $AOU$ -Maximum bei etwa 720 dbar (a),  $AOU$ -Maximum bis  $AOU$ -Minimum bei etwa 2000 dbar (b),  $AOU$ -Minimum bis zum Boden (c). Ebenso ist eine Gerade mit der Steigung 0.83 ( $AOU$ -Faktor nach RKR-Modell) eingezeichnet..
- Abb. 57 Auftragung von  $\Delta CT - 0.5 \Delta AT$  gegen  $AOU$  für die Daten des westlichen Beckens. Die Daten folgen drei linearen Beziehungen, die für die drei markanten Bereiche der  $AOU$ -Tiefenprofile aufgestellt werden können: Oberfläche bis  $AOU$ -Maximum bei etwa 550 dbar (a),  $AOU$ -Maximum bis  $AOU$ -Minimum bei etwa 1800 dbar (b),  $AOU$ -Minimum bis zum Boden (c). Ebenso ist eine Gerade mit der Steigung 0.83 ( $AOU$ -Faktor nach RKR-Modell) eingezeichnet.
- Abb. 58 Kumulierte Tiefenprofile des anthropogenen Gesamtkarbonatanteils  $CT^{ant}$  und Fitpolynome im westlichen (links) und östlichen Becken (rechts) des Nordatlantiks.
- Abb. 59 Darstellung der Flächen des Nordatlantiks (flächentreu), die bei der Berechnung des anthropogenen  $CO_2$ -Inventars berücksichtigt wurden. Als Grenzen wurden die 1000-m-Tiefenlinie, die Kammlinie des mittelatlantischen Rückens,  $15^\circ N$  und die Gröndland-Insel-Schwelle/Island-Färöer-Schwelle gewählt. Für jedes Becken wurde ein individuelles Fitpolynom berechnet.

## II Verzeichnis der Tabellen

- Tab. 1 Abschätzung der mit modernen analytischen Methoden erreichbaren Reproduzierbarkeit bzw. Genauigkeit für die Parameter des marinen Karbonatsystems (nach MILLERO *et al.* 1993a).
- Tab. 2 Zusammenstellung der mittleren Abweichungen bei der Berechnung der Parameter des marinen Karbonatsystems, basierend auf den möglichen Kombinationen jeweils zweier gemessener Parameter. Zugrunde gelegt wurden die analytischen Genauigkeiten nach Tab. 1 (nach MILLERO *et al.* 1993a).
- Tab. 3 Zusammenstellung der mittleren Fehler der Parameter des marinen Karbonatsystems, basierend auf den unterschiedlichen Literaturwerten für die thermodynamischen Konstanten (UNESCO 1994, nach MILLERO *et al.* 1993a).
- Tab. 4 Übersicht der angewendeten Konzepte zum Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre.
- Tab. 5 Redfield-Verhältnisse für verschiedene Isopyknen im Nordatlantik nach TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAHIDID (1987) im Vergleich zu der Originalarbeit von REDFIELD *et al.* (1963).
- Tab. 6 Mittleres Redfield-Verhältnis nach TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAHIDID (1987).
- Tab. 7 CO<sub>2</sub>-Gehalte der im Rahmen der internationalen Interkalibrierung von pCO<sub>2</sub>-Systemen gemessenen CMDL- und Keeling-Standardgase.
- Tab. 8 Übersicht der "preformed"-Werte auf den Isopyknen 27.00 und 27.20. Die in dieser Arbeit berechneten Werte erscheinen in Fettdruck. Die Daten aus der Arbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985) erscheinen im Normaldruck und sind sowohl für den Nord- (NA) als auch für den Südatlantik (SA) angegeben.
- Tab. 9 Redfield-Verhältnisse auf den Isopyknen 27.00 und 27.20 aus einem Verfahren nach TAKAHASHI *et al.* (1985). Es sind zusätzlich jeweils die Redfield-Verhältnisse vor Anwendung der Mischungskorrektur (Index \*) und der Originalarbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985) aufgeführt.
- Tab. 10 Redfield-Verhältnisse entlang den Isopyknen 27.00 und 27.20 aus der Berechnung nach MINSTER und BOULAHIDID (1987). Es sind zusätzlich die Redfield-Verhältnisse der Originalarbeit von REDFIELD *et al.* (1963) angegeben.
- Tab. 11 Berechnung des anthropogenen CO<sub>2</sub>-Inventars für das östliche und westliche Becken des Nordatlantiks zwischen 15°N und der Grönland-Island-Schwelle bzw. Island-Färöer-Schwelle als nördlicher Begrenzung.
- Tab. 12 Globale Quellen und Senken des anthropogenen CO<sub>2</sub> für den Zeitraum 1750-1993 bzw. 1850-1993 (nach SUNDQUIST 1993). Für die ozeanische Senke sind zwei Modellresultate nach KEELING *et al.* (1989, links) und SARMIENTO *et al.* (1992, rechts) angeführt.

### III Verzeichnis der Abkürzungen

A <sub>T</sub>	Titrationssalkalinität
AABW	Antarktisches Bodenwasser
AC	Wechselspannung
AD	Außendurchmesser
AOU	Sauerstoffzehrung ("apparent oxygen utilization")
CMDL	Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (Boulder, Colorado/U.S.A.)
C <sub>T</sub>	Gesamtkarbonatgehalt (Synonyme: TCO <sub>2</sub> , Σ CO <sub>2</sub> , DIC)
d	Tag
DC	Gleichspannung
deg	Grad
GC	Gaschromatographie
GEOSECS	Geochemical Ocean Sections
Gt	Gigatonne (= 10 <sup>15</sup> g)
h	Stunde
ID	Innendurchmesser
IFM	Institut für Meereskunde an der Universität Kiel
IOW	Institut für Ostseeforschung Warnemünde an der Universität Rostock
IR	Infrarot
JGOFS	Joint Global Ocean Flux Study
MOW	Mittelmeerausstromwasser
NABE	North Atlantic Bloom Experiment
NACW	Nordatlantisches Zentralwasser
NADW	Nordatlantisches Tiefenwasser
NAS	North Atlantic Study
nA <sub>T</sub>	auf einen Salzgehalt von 35 normierte Titrationssalkalinität
nC <sub>T</sub>	auf einen Salzgehalt von 35 normierter Gesamtkarbonatgehalt
NDIR	"non dispersive infrared"
pCO <sub>2</sub>	Partialdruck von CO <sub>2</sub>
pH	"potentia hydrogenii" = pH-Wert
POM	partikuläres organisches Material ("particulate organic matter")
ppmv	Volumenanteil in Millionenstel ("parts per million by volume")
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon®
SAW	Subarktisches Wasser
SOMMA	Single-Operator Multiparameter Metabolic Analyzer
SST	Oberflächen-Wassertemperatur ("sea surface temperature")
TTO	Transient Tracer of Oceans Project
WOCE	World Ocean Circulation Experiment
yr	Jahr
Θ	potentielle Temperatur (theta)

## 1. Einleitung

Nicht erst seit der Berliner UN-Klimakonferenz im Frühjahr 1995 wissen wir, daß mögliche globale Klimaänderungen durch menschliche Aktivitäten zu den brennenden Problemen unserer Zeit zählen. Die Bedürfnisse einer immer größer werdenden Menschheit haben vor allem durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe und die Vernichtung tropischer Regenwälder die atmosphärische Balance unseres Globus massiv gestört. Das hierbei vermehrt in die Atmosphäre freigesetzte Kohlendioxid greift durch verstärkte Absorption der Infrarotrückstrahlung in die Strahlungsbilanz der Erde ein. Kohlendioxid und Wasserdampf sind die beiden wichtigsten natürlichen Treibhausgase unserer Atmosphäre, denen wir die Existenz irdischen Lebens verdanken. Darüber hinaus ist das anthropogene Kohlendioxid trotz seines im Vergleich zu Methan,  $N_2O$  und Fluorchlorkohlenwasserstoffen relativ geringen Treibhauspotentials (GWP - global warming potential) für rund die Hälfte des vom Menschen verursachten zusätzlichen Treibhauseffektes verantwortlich (HOUGHTON *et al.* 1990). Sein atmosphärischer Gehalt hat sich von einem vorindustriellen Wert von 280 ppmv um 1750 auf inzwischen über 360 ppmv erhöht. Die jährlichen Zuwachsraten liegen bei etwa 1.4 ppmv.

Auch wenn der wissenschaftliche Beweis für die vom Menschen verursachten Klimaveränderungen bisher nicht hieb- und stichfest geführt werden kann, sprechen vielfältige Beobachtungen und die Ergebnisse aufwendiger Klimamodelle eine deutliche Sprache. Der globale Kohlenstoff-Kreislauf ist bisher in weiten Teilen nur unvollständig bekannt. Während für die Atmosphäre bereits umfangreiche Datensätze über mehrere Jahrzehnte existieren, ist das Auffinden des anthropogenen  $CO_2$ -Signals im Ozean bisher nur indirekt und mit relativ großer Unsicherheit möglich. Nur etwa 45 % des emittierten anthropogenen  $CO_2$  verbleiben gegenwärtig in der Atmosphäre. Seit langem ist der Weltozean als eine wichtige Senke für das "fehlende"  $CO_2$  bekannt. Da das ozeanische Reservoir des anorganischen Kohlenstoffs etwa das 60fache des atmosphärischen beträgt, sind die im Meer zu erwartenden Änderungen durch den Eintrag von anthropogenem  $CO_2$  in das marine Karbonatsystem sehr klein und nur schwer vom natürlichen Hintergrundsignal zu trennen. Vorhersagen über klimatische Veränderungen sind nur dann zuverlässig zu treffen, wenn die wichtigen Komponenten des globalen Kohlenstoff-Kreislaufs verstanden werden. Der Ozean spielt dabei im globalen Klimageschehen zweifellos eine Schlüsselrolle, die es zu entschlüsseln gilt (DUINKER und WEFER 1994).

Über den Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Ozean gelangt das anthropogene  $CO_2$ -Signal in den Ozean, wo es über chemische Reaktionen in das marine Karbonatsystem Eingang findet. Zwei wichtige Prozesse transportieren  $CO_2$  in die tiefen Schichten des Ozeans: die als "physikalisch-chemische Pumpe" bezeichnete Bildung von Tiefen- und Zwischenwasser und die als "biologische Pumpe" bezeichnete Fixierung von Kohlenstoff in pflanzlichen und tierischen Organismen und der anschließende Austrag der gebil-

deten Partikel aus der Oberflächenschicht. Während letzterer Prozeß in erster Näherung nicht dazu geeignet ist, durch höhere  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen stimuliert zu werden, da  $\text{CO}_2$  im Ozean kein biolimitierender Faktor ist, transportiert die "physikalisch-chemische Pumpe" unter einem erhöhten atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck unweigerlich größere Mengen an  $\text{CO}_2$  in die Tiefe. Wenn auch aufgrund der thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten in einem zukünftigen Gleichgewichtszustand der bei weitem größte Teil (ca. 85 %) des vom Menschen in die Atmosphäre freigesetzten  $\text{CO}_2$  vom Weltozean aufgenommen wird, sind es die kinetischen Barrieren, die eine rasche Gleichgewichtseinstellung hemmen. Im Falle des  $\text{CO}_2$  bestimmt daher vor allem das Meer mit seinen vielfältigen Prozessen die Entwicklung der atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Konzentration.

Die vorliegende Arbeit ist durch den obigen Hintergrund motiviert und widmet sich zwei unterschiedlichen Aspekten der Problematik. Zum einen sollte durch analytisch-methodische Entwicklungen ein Instrumentarium geschaffen werden, um den messenden Zugang zum marinen Karbonatsystem zu erweitern und damit zum Verständnis seiner Funktion beizutragen. Die bestehende Analytik wurde daher im Rahmen dieser Arbeit um ein neuentwickeltes Analysesystem zur kontinuierlichen und automatisierten Messung des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks im Oberflächenwasser und in der Atmosphäre ergänzt. Zum anderen sollten - teilweise aufbauend auf einem umfangreichen Datensatz, der mit dem neuentwickelten System gewonnen wurde - zwei unterschiedliche Konzepte zur qualitativen und quantitativen Erfassung des anthropogenen Signals im Ozean angewendet und auf ihre Möglichkeiten und Grenzen untersucht werden.

Diese Konzepte gehen von grundsätzlich verschiedenen Ansätzen an die Problematik heran. Im Konzept des vorgeprägten ("preformed") Gesamtkarbonatgehalts wird versucht, über eine Reihe von Annahmen aus aktuellen Werten des Gesamtkarbonats durch die Rekonstruktion der biologischen Vorgeschichte des beprobten Wassers das anthropogene Signal herauszufiltern. Die auf diese Weise gewonnenen Profile des anthropogenen Gesamtkarbonatanteils werden über den Bereich des Nordatlantiks integriert, um das Inventar von anthropogenem  $\text{CO}_2$  abzuschätzen. Das zweite Konzept versucht, über die Messung der  $\text{CO}_2$ -Partialdruckdifferenz zwischen Oberflächenwasser und Atmosphäre mit Hilfe geeigneter Austauschkoeffizienten den momentanen Nettofluß von  $\text{CO}_2$  über die Phasengrenze zu quantifizieren. Aus den Ergebnissen sollen Konsequenzen für zukünftige Forschungsansätze und -strategien abgeleitet und Aussagen zur Rolle des Nordatlantiks als Senke für anthropogenes  $\text{CO}_2$  getroffen werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Das ozeanische Karbonatsystem

Im folgenden soll ein Überblick über die Reaktionen, Spezies und Eigenschaften des marinen Karbonatsystems gegeben werden. Diese Darstellung orientiert sich vorwiegend an den betreffenden Kapiteln in STUMM und MORGAN (1981), BROECKER und PENG (1982), MILLERO und SOHN (1992) sowie SIGG und STUMM (1994), auf deren Ausführungen hinsichtlich Detailfragen verwiesen wird.

Das marine Karbonatsystem spielt eine ausgesprochen wichtige Rolle im Meerwasser, da es den für viele biogeochemische Reaktionen wichtigen pH-Wert reguliert sowie den Austausch von  $\text{CO}_2$  zwischen Biosphäre, Lithosphäre, Atmosphäre und Ozean steuert. Eine Schlüsselfunktion stellt der Austausch von Kohlendioxid zwischen Atmosphäre und Ozean dar (1a):



$K_0$  = Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz  
(= Kehrwert der dimensionslosen Henry-Konstante  $H$ )

Ein sehr geringer Anteil dieses physikalisch gelösten, hydratisierten  $\text{CO}_2$  reagiert nach (2a) zur eigentlichen Kohlensäure:



$$K = \frac{k_h}{k_r} = \frac{0.03}{20} = \frac{1}{670} \quad (3)$$

$K$  = Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz  
 $k_h$  = Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion  
 $k_r$  = Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion

Gleichung 3 zeigt, daß aufgrund des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion  $k_h$  und  $k_r$  die Gleichgewichtskonzentration von hydratisiertem  $\text{CO}_2(\text{aq})$  etwa 670 mal größer ist als die von  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , die als freie Säure nicht isolierbar ist. Es wurde daher eine Konvention eingeführt, die diese beiden analytisch schwer unterscheidbaren Spezies unter der Bezeichnung  $\text{CO}_2^*$  zusammenfaßt (4). Die Beziehung (1a) ist daher wie folgt umzuschreiben (1b). Gleichung (2a) findet Eingang in die erste Dissoziationsreaktion von  $\text{CO}_2^*$  (2 b):

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (4)$$



Die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  im Meer ist wie die aller Gase temperatur- und salzgehaltsabhängig. So nimmt die Löslichkeit von Gasen ganz allgemein bei steigender Temperatur und steigendem Salzgehalt ab.  $\text{CO}_2$  besitzt, gemessen an seinem Molgewicht, eine sehr hohe Löslichkeit, die durch seine chemische Reaktivität hervorgerufen wird. Diese Tatsache spiegelt sich in dem Verhältnis von  $\text{CO}_2$  zu den chemisch inreaktiven Gasen  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  in Atmosphäre und Meer wider. Während sie in der Luft im Verhältnis 2200 : 600 : 1 vorliegen, ist  $\text{CO}_2$  im Meerwasser deutlich angereichert: 40 : 24 : 1 (bei  $24^\circ\text{C}$ ). Der Verteilungskoeffizient  $K_0^*$  von  $\text{CO}_2$  (1b) zwischen Wasser- und Gasphase steht in einfacher Weise mit der dimensionslosen Henry-Konstante  $H$  bzw. der dimensionsbehafteten Henry-Konstante  $K_H$  in Beziehung (5). Von letzterer läßt sich über das Molvolumen eines idealen Gases bei Standarddruck und -temperatur (= 22.414 L/mol) der Bunsen'sche Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ableiten (6.1, 6.2). Die dimensionsbehaftete Henry-Konstante  $K_H$  ist als Funktion von Temperatur und Salzgehalt bestimmt worden (WEISS 1974).

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = \frac{K_0^*}{RT} \cdot p\text{CO}_2 = K_H \cdot p\text{CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2(\text{g})]}{H} \quad (5)$$

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = \frac{\alpha}{22.414} \cdot p\text{CO}_2 \quad (6.1)$$

$$\alpha = K_H \cdot 22.414 \quad (6.2)$$

Der Partialdruck (5, 6.1) einer Komponente  $a$  ist allgemein als das Produkt aus Gesamtdruck und Molenbruch dieser Komponente definiert (7):

$$p_a = x_a \cdot p \quad (7)$$

Das im Seewasser gelöste  $\text{CO}_2^*$  unterliegt zwei wichtigen Dissoziationsreaktionen (2b, 8):



Die Konstanten  $K_1^*$  und  $K_2$  stellen somit die 1. und 2. (thermodynamische) Dissoziationskonstante der Kohlensäure dar, die für ideal verdünnte Lösungen gültig sind. Im Falle des Mediums Meerwasser kann aufgrund der Konzentrationen gelöster Substanzen die Näherung einer ideal verdünnten Lösung nicht angewendet werden. Statt der Konzentrationen der chemischen Spezies sind daher für eine exakte Gültigkeit die Aktivitäten zu verwenden, die sich über den sogenannten rationalen Aktivitätskoeffizienten (bezogen auf den Zustand unendlicher Verdünnung) von den Konzentrationen ableiten. Aus praktischen Gründen wurden die sogenannten "scheinbaren Dissoziationskonstanten"  $K_1^{*'}$  und  $K_2'$  eingeführt, die für die Konzentrationen aller Spezies definiert wurden, mit Ausnahme der  $H^+$ -Ionen, für die die Aktivität verwendet wird. Die im Rahmen dieser Arbeit und im folgenden verwendeten Gleichgewichtskonstanten sind für die Konzentrationen sämtlicher Spezies definiert und beziehen sich auf die "totale Meerwasser pH<sub>sws</sub> Skala" (DICKSON 1984, DICKSON und MILLERO 1987). Sie besitzen nur für das Medium Meerwasser und nur in einem bestimmten Temperatur- und Salzgehaltsbereich Gültigkeit.

Im Gegensatz zum  $CO_2^*$  ist die eigentliche  $H_2CO_3$  theoretisch eine mittelstarke Säure mit einer um etwa 3 Zehnerpotenzen größeren Dissoziationskonstante. Die temperatur-, druck- und salzgehaltsabhängigen Konstanten  $K_1^*$  und  $K_2$  wurden von verschiedenen Autoren sehr genau bestimmt (HANSSON 1973, MEHRBACH *et al.* 1973, GOYET und POISSON 1989, ROY *et al.* 1993). Die pK-Werte [ $pK = -\log_{10}(K)$ ] sind auf  $\pm 0.011$  für  $pK_1^*$  und  $\pm 0.020$  für  $pK_2$  bekannt (GOYET und BREWER 1989). Die Aktivität von  $H_2O$  wird bei der Reaktion (2b) zugrunde liegenden Massenwirkungsgesetz definitionsmäßig gleich 1 gesetzt.

Ein weiteres wichtiges Gleichgewicht im marinen Karbonatsystem stellt die Bildung/Lösung von Calciumcarbonat dar (9):



Die Löslichkeit von  $CaCO_3$  wird durch das druck-, temperatur- und salzgehaltsabhängige (stöchiometrische) Löslichkeitsprodukt  $L$  (10a) beschrieben. Kalk kommt im marinen Milieu in den beiden Formen Calcit und Aragonit vor (Polymorphie), von denen der Aragonit eine höhere Löslichkeit aufweist. Das stöchiometrische Löslichkeitsprodukt ist streng genommen nur für ideale, also ausreichend verdünnte Lösungen gültig. Im Falle der relativ hohen Ionenstärke des Meerwassers ist statt dessen mit den Ionenaktivitäten  $a_i$  zu rechnen. Es ergibt sich so das thermodynamische Löslichkeitsprodukt  $L^*$  (10b). In der Praxis wird das innerhalb eines bestimmten Salzgehaltsbereichs für die Konzentrationen definierte Löslichkeitsprodukt verwendet.

$$L = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \quad (10a)$$

$$L^* = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} \quad (10b)$$



Die einzelnen Karbonat-Spezies sind analytisch nicht direkt zugänglich. Die analytische Beschreibung des Systems beruht auf den folgenden vier Meßparametern:

- pH-Wert
- Alkalinität (Säurebindungsvermögen),  $A_T$
- Gesamtkarbonatgehalt,  $C_T$
- $\text{CO}_2$ -Partialdruck,  $p\text{CO}_2$

Mindestens zwei dieser Parameter müssen bestimmt werden, um über die thermodynamischen Beziehungen die Konzentrationen der einzelnen Spezies berechnen zu können. Aus einem beliebigen Paar zweier Parameter lassen sich jeweils die beiden anderen Parameter berechnen. Hierbei sind, bedingt durch die erreichbare Genauigkeit der einzelnen Parameter (Tab. 1) bzw. die unterschiedlichen Fehler der Gleichgewichtskonstanten, nicht alle Kombinationen von Parametern günstig. Basierend auf den nach Tab. 1 gegenwärtig erreichbaren analytischen Genauigkeiten kann für jede Kombination zweier Parameter der Fehler der beiden anderen, berechneten Parameter abgeschätzt werden (Tab. 2). MILLERO *et al.* (1993a) konnten erstmals durch die gleichzeitige hochwertige Messung aller vier Parameter im Pazifik eine ausführliche Konsistenzprüfung durchführen. Die sich bei Verwendung der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Parameter ergebenden mittleren Abweichungen zwischen Meßwerten und berechneten Werten sind in Tab. 3 als ein Maß für die Konsistenz von Messungen und thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten wiedergegeben. Die Definitionen der Parameter des marinen Karbonatsystems finden sich im Anschluß an die folgende Übersicht:

Parameter	Reproduzierbarkeit	Genauigkeit
pH	$\pm 0.0004$	$\pm 0.002$
$A_T [\mu\text{mol/kg}]$	$\pm 2$	$\pm 4$
$C_T [\mu\text{mol/kg}]$	$\pm 1$	$\pm 2$
$p\text{CO}_2 [\mu\text{atm}]$	$\pm 0.5$	$\pm 2$

Tab. 1 Abschätzung der mit modernen analytischen Methoden erreichbaren Reproduzierbarkeit bzw. Genauigkeit für die Parameter des marinen Karbonatsystems (nach MILLERO *et al.* 1993a).

Eingabe	pH	$A_T$ [ $\mu\text{mol/kg}$ ]	$C_T$ [ $\mu\text{mol/kg}$ ]	$p\text{CO}_2$ [ $\mu\text{atm}$ ]
pH - $A_T$	-	-	$\pm 3.8$	$\pm 2.1$
pH - $C_T$	-	$\pm 2.7$	-	$\pm 1.8$
pH - $p\text{CO}_2$	-	$\pm 21$	$\pm 18$	-
$p\text{CO}_2$ - $C_T$	$\pm 0.0025$	$\pm 3.4$	-	-
$p\text{CO}_2$ - $A_T$	$\pm 0.0026$	-	$\pm 3.2$	-
$A_T$ - $C_T$	$\pm 0.0062$	-	-	$\pm 5.7$

Tab. 2 Zusammenstellung der mittleren Abweichungen bei der Berechnung der Parameter des marinen Karbonatsystems, basierend auf den möglichen Kombinationen jeweils zweier gemessener Parameter. Zugrunde gelegt wurden die analytischen Genauigkeiten nach Tab. 1 (nach MILLERO *et al.* 1993a).

Konstanten	pH	$A_T$ [ $\mu\text{mol/kg}$ ]	$C_T$ [ $\mu\text{mol/kg}$ ]	$p\text{CO}_2$ [ $\mu\text{atm}$ ]
ROY <i>et al.</i> 1993	0.009	5.1	4.3	5.5
GOYET und POISSON 1989	0.008	4.5	4.3	4.6
DICKSON und MILLERO 1987	0.004	5.1	4.4	2.8
HANSSON 1973	0.005	7.4	6.2	3.7
MEHRBACH <i>et al.</i> 1973	0.013	17.6	14.8	10.9

Tab. 3 Zusammenstellung der mittleren Fehler der Parameter des marinen Karbonatsystems, basierend auf den unterschiedlichen Literaturwerten für die thermodynamischen Konstanten (UNESCO 1994, nach MILLERO *et al.* 1993a).

**pH** - Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Aktivität der  $\text{H}^+$ -Ionen (11).

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (11)$$

Die am National Bureau of Standards entwickelte, übliche NBS-Skala basiert auf der Verwendung bestimmter Pufferlösungen mit definiertem pH-Wert. Aufgrund der hohen Ionenstärke des Mediums Meerwasser im Vergleich zu den Pufferlösungen führt diese Skala zu Ungenauigkeiten in den pH-Werten. Die Einführung von Pufferlösungen mit dem Meerwasser vergleichbaren Ionenstärken hat zu neuen pH-Skalen (Gesamtprotonen-Skala, freie Protonenskala) geführt, die im Bereich der marinen pH-Messung angewendet werden. Alle Skalen können ineinander umgerechnet werden.

**Alkalinität** - Die Gesamtalkalinität von Meerwasser ist definiert als die Menge an  $\text{H}^+$ -Ionen (in mol), die dem Überschuß von Protonenakzeptoren (korrespondierende Basen schwacher Säuren mit Dissoziationskonstanten  $K \leq 10^{-4.5}$ , bei 25°C) über Protonendonatoren (Säuren mit  $K > 10^{-4.5}$ ) in einem Kilogramm Meerwasser entspricht (12a, DICKSON 1981). In einer komplementären Beschreibung von BROECKER und PENG (1982) wird sie als der Überschuß positiver Ladung definiert, der aufgrund der Elektroneutralitäts-Bedingung durch die Anionen schwacher Säuren kompensiert wird (12b). Die Alkalinität wird in  $\mu\text{mol/kg}$  angegeben:

$$\begin{aligned}
 A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + \\
 & [\text{HPO}_4^{2-}] + 2 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HS}^-] + [\text{NH}_3] + \dots \\
 & - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots
 \end{aligned}
 \quad (12a)$$

$$\begin{aligned}
 A_T = & [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2 [\text{Mg}^{2+}] + 2 [\text{Ca}^{2+}] + \dots \\
 & - [\text{Cl}^-] - 2 [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Br}^-] - \dots
 \end{aligned}
 \quad (12b)$$

Neben den Dissoziationsprodukten der Kohlensäure tauchen in der ersten Definition (12a) eine ganze Reihe von anderen Anionen schwacher Säuren, z.B. der Borsäure, der Kieselsäure, der Phosphorsäure etc. auf, die in die Gesamt- oder Titrationsalkalinität eingehen. Im normalen ozeanischen pH-Bereich sind jedoch die Konzentrationen von  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{HF}$  vernachlässigbar gering. Lediglich unter anoxischen Bedingungen müssen die Konzentrationen von  $\text{HS}^-$  und  $\text{NH}_3$  berücksichtigt werden. Für hochgenaue Alkalinitätswerte müssen die Konzentrationen von  $\text{HPO}_4^{2-}$  und  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  in die Berechnung eingehen (ALMGREN *et al.* 1983).

Die eigentliche Karbonat-Alkalinität  $A_C$  (13, 14) muß durch Korrekturen für die anderen Ionen ermittelt werden. Die Korrekturen ergeben sich zum einen für konservative Substanzen aus dem Salzgehalt (z.B. Borat), zum anderen aus Nährstoff-Messungen, die stets die Alkalinitäts-Bestimmung begleiten sollten.

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] \quad (13)$$

$$\begin{aligned}
 A_C = & A_T - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] \\
 & - 2 [\text{PO}_4^{3-}] - [\text{HS}^-] - [\text{NH}_3] - \dots \\
 & + [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots
 \end{aligned}
 \quad (14)$$

**Gesamtkarbonat** - Bei diesem Parameter handelt es sich um einen Summenparameter, der sämtliche Karbonatspezies enthält (15). Er wird in  $\mu\text{mol/kg}$  angegeben:

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (15)$$

**$\text{CO}_2$ -Partialdruck (-Fugazität)** - Der Partialdruck einer Komponente  $a$  ist als das Produkt aus Gesamtdruck  $p$  und Molenbruch  $x_a$  definiert (7). Theoretisch ist aufgrund des nicht-idealen Verhaltens von  $\text{CO}_2$  statt des gemessenen Partialdrucks die Fugazität zu verwenden, die sich vom Partialdruck durch den Fugazitätskoeffizienten ableitet. Die thermische Zustands-

gleichung des realen Gases kann in Form einer Virialgleichung dargestellt werden, die in der Regel nach dem zweiten Glied abgebrochen wird. Die Fugazität kann, beruhend auf diesem Ansatz nach WEISS (1974), berechnet werden. In der Praxis wird diese Korrektur, die  $\leq 0.5\%$  beträgt, jedoch häufig vernachlässigt, da sie bei der Berechnung der Partialdruckdifferenz zwischen Atmosphäre und Ozean in erster Näherung eliminiert wird. Der Fugazitätskoeffizient für  $\text{CO}_2$  in Luft ( $350 \mu\text{mol/mol}$ ) liegt bei  $20^\circ\text{C}$  und  $1 \text{ atm}$  bei ca. 0.9966. Der  $p\text{CO}_2$  wird in  $\mu\text{atm}$  angegeben.

## 2.2 Konzepte zur Berechnung des $\text{CO}_2$ -Austausches zwischen Ozean und Atmosphäre ("Air-Sea Exchange")

### 2.2.1 Grundlagen des Gasaustausches

Die folgende Betrachtung soll einen Überblick über die grundlegenden Methoden, Konzepte und Gleichungen zum Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre ("Air-Sea Exchange") geben. Eine gute Übersicht hierzu findet sich u.a. bei LISS (1983) sowie LISS und MERLIVAT (1986).

Jeder Netto-Austausch von Gasen über die Grenzfläche zwischen Ozean und Atmosphäre wird durch eine Konzentrationsdifferenz ( $\Delta C$ ) getrieben. Der resultierende Nettofluß  $F$  ist nach Größe und Vorzeichen der Differenz  $\Delta C$  direkt proportional (16):

$$F = K \cdot \Delta C \quad (16)$$

$$\begin{aligned} F &= \text{Nettofluß über die Phasen-Grenzfläche} \\ K &= \text{Austauschkoeffizient} \\ \Delta C &= \text{Konzentrationsdifferenz} \end{aligned}$$

Die Proportionalitätskonstante  $K$  wird als Austauschkoeffizient (auch: "Transfargeschwindigkeit" oder "piston velocity") bezeichnet, da sie die Dimension einer Geschwindigkeit besitzt, und steht nach dem Film-Modell (vgl. Kap. 2.2.2) in einfacher Weise mit der molekularen Diffusionskonstante  $D$  der jeweiligen Substanz und der Dicke der Gradientenschicht  $z$  in Beziehung (17):

$$K = \frac{D}{z} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} D &= \text{molekulare Diffusionskonstante} \\ z &= \text{Dicke der Gradientenschicht} \end{aligned}$$

Es treten prinzipiell in jeder der beiden Phasen an der Phasen-Grenzfläche Konzentrationsgradienten auf. Der Fluß über die Grenzfläche kann, basierend auf beiden Gradienten, formuliert werden (18, vgl. Abb. 1):

$$F = k_g (C_g - C_g') = k_w (C_w' - C_w) \quad (18)$$

- $k_g$  = gasphasenbezogener Transferkoeffizient
- $k_w$  = wasserphasenbezogener Transferkoeffizient
- $C_g$  = Konzentration in der durchmischten Gasphase ("bulk layer")
- $C_g'$  = gasphasenseitige Konzentration an der Phasengrenze
- $C_w$  = Konzentration in der durchmischten Wasserphase ("bulk layer")
- $C_w'$  = wasserphasenseitige Konzentration an der Phasengrenze

Es wird angenommen, daß die direkt an der Phasengrenze sich einstellenden Konzentrationen  $C_g'$  und  $C_w'$  gemäß dem Henry-Gesetz (19) im Gleichgewicht stehen:

$$H = \frac{C_g'}{C_w'} \quad (19)$$

$H$  = dimensionslose Henry-Konstante

Für eine theoretische Betrachtung von  $K$  ist es sinnvoll, mit dem reziproken Transferkoeffizienten ( $1/K$ ) zu operieren, der als "Widerstand"  $R$  (analog dem Ohm'schen Widerstand in einer elektrischen Schaltung) verstanden werden kann. Der Gesamtwiderstand des Gasaustausches läßt sich in getrennte Beiträge der beiden Phasen aufspalten, die - um in der Analogie zu bleiben - zwei in Serie geschaltete Widerstände darstellen. Aus den Gleichungen (18) und (19) lassen sich die unbekannten Größen  $C_g'$  und  $C_w'$  eliminieren. Die beiden folgenden Gleichungen ergeben sich für den in der Wasserphase auftretenden Konzentrationsgradienten  $\Delta C_w$  (20) und den Gesamt-Transferwiderstand  $R_w$  (21):

$$\Delta C_w = \frac{C_g}{H} - C_w \quad (20)$$

$$R_w = r_w + r_g \quad (21)$$

- $R_w$  = Gesamt-Transferwiderstand, bezogen auf die wäßrige Phase
- $r_w, r_g$  = Transferwiderstand der wäßrigen Phase bzw. der Gasphase

Für den wasserphasenbezogenen Transferkoeffizienten  $K_w$  ergibt sich dementsprechend (22):

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{\alpha \cdot k_w} + \frac{1}{H \cdot k_g} \quad (22)$$

- $K_w$  = Gesamt-Transferkoeffizient, bezogen auf die wäßrige Phase
- $\alpha$  = Verstärkungsfaktor für chemische Reaktivität

Der Faktor  $\alpha$  berücksichtigt die Vergrößerung des Transferkoeffizienten in der wäßrigen Phase durch das Auftreten chemischer Reaktivität der betreffenden Substanz im Wasser. Dieser Sachverhalt kann in Analogie zu einer elektrischen Schaltung als das Vorhandensein von zwei parallel geschalteten Widerständen in der Wasserphase betrachtet werden:  $r_p$  für den zuvor diskutierten Transferwiderstand bezüglich des normalen diffusiven (= physikalischen) Transports und  $r_c$  den Transferwiderstand, basierend auf chemischer Reaktivität der Komponente in der Wasserphase. Es ergibt sich für die Definition von  $\alpha$  (23):

$$\alpha = \frac{r_p}{r_c} + 1 \quad (23)$$

$r_p$  = Transferwiderstand bezüglich des physikalischen Transports  
 $r_c$  = Transferwiderstand bezüglich chemischer Reaktivität

Die Gleichungen (20) bis (23) können in analoger Form auch für den in der Gasphase liegenden Konzentrationsgradienten ( $C_g - H \cdot C_w$ ) formuliert werden. Der Nettofluß läßt sich, basierend auf den so gewonnenen Transferkoeffizienten  $K_g$  und  $K_w$ , beschreiben (24):

$$F = K_g (C_g - H \cdot C_w) = K_w \left( \frac{C_g}{H} - C_w \right) \quad (24)$$

$K_g$  = Gesamt-Transferkoeffizient bezogen auf die Gasphase

Abb. 1 gibt schematisch die auftretenden Konzentrationsgradienten und die Lage der Transferwiderstände (nach dem Film-Modell, vgl. Kap 2.2.2) wieder. In der Praxis zeigt sich, daß sich die große Mehrheit der relevanten Gase in zwei Gruppen einteilen läßt, je nachdem, ob der transferbestimmende Widerstand praktisch ausschließlich in der Gas- oder Wasserphase auftritt. Für den Fall  $r_g \gg r_w$  sind überwiegend Gase mit hoher Wasserlöslichkeit bzw. hoher chemischer Reaktivität im Wasser zu nennen ( $H_2O$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $NH_3$ ). Umgekehrt zeichnen sich Gase aus der Gruppe  $r_w \gg r_g$  durch geringe Wasserlöslichkeit und fehlende oder geringe chemische Reaktivität aus ( $O_2$ ,  $N_2$ , Edelgase,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3I$ ,  $(CH_3)_2S$ ). Auf die Berechtigung der Annahme geringer chemischer Reaktivität von  $CO_2$  im Zusammenhang mit dem Phasentransfer soll in Kapitel 2.2.4 näher eingegangen werden. Nur wenige Gase sind bisher bekannt, bei denen die Transferwiderstände beider Phasen zu berücksichtigen sind ( $HCHO$ ,  $H_2S$ ). Entsprechend der deutlichen Dominanz eines der beiden Transferwiderstände bildet sich lediglich in der betreffenden Phase ein merklicher Konzentrationsgradient aus. Das Schema in Abb. 1 vereinfacht sich daher für Gase wie  $CO_2$  insofern, als der Gradient auf die Wasserphase beschränkt bleibt und  $C_g' = C_g$  angenommen werden kann.

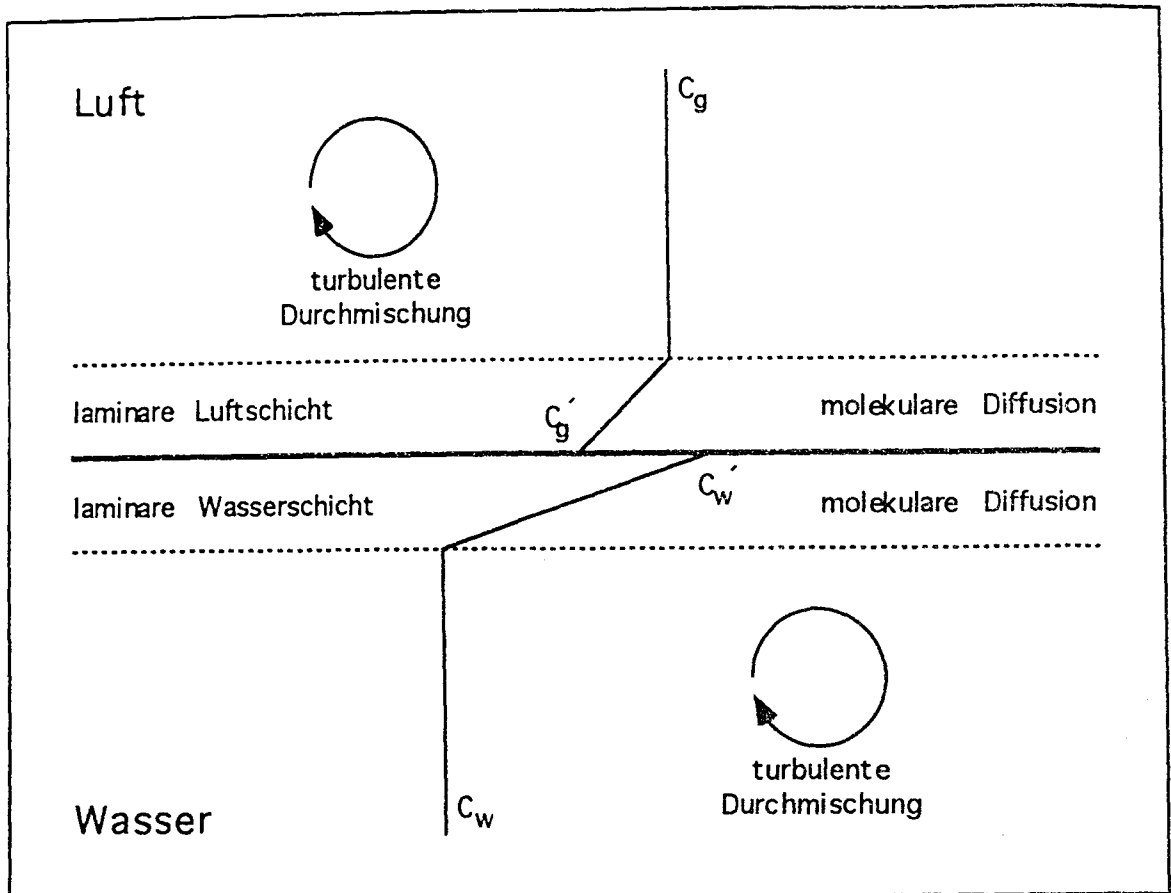


Abb. 1 Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten und Transferwiderstände beim Gasaustausch über die Luft-Wasser-Grenzfläche (nach LISS und SLATER 1974).

### 2.2.2 Modelle zum Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Ozean und phänomenologische Aspekte

Verschiedene Modelle sind entwickelt worden, um die Austauschprozesse an Luft-Wasser-Grenzflächen quantitativ zu erfassen. Das klassische "Film-Modell" (WHITMAN 1923, auch "thin film model", "stagnant film model") geht von der Existenz zweier stagnierender, laminarer Grenzschichten unmittelbar an der Phasengrenzfläche aus, in denen der Massetransport ausschließlich über molekulare Diffusion erfolgt (Abb. 1). In den beiden "bulk"-Schichten ober- und unterhalb der Grenzschichten besteht turbulente Durchmischung, die die Ausbildung von Konzentrationsgradienten verhindert. Es ergibt sich eine direkte Proportionalität von  $k_w$  zur molekularen Diffusionskonstanten  $D$ . Dieses Modell hat breite Anwendung gefunden und wird bis heute in modifizierter Form eingesetzt.

Um der physikalisch unrealistischen Annahme zeitlich und räumlich invariabler Filmschichten zu begegnen, wurden "Oberflächen-Erneuerungs-

Modelle" vorgeschlagen ("surface renewal model", HIGBIE 1935, DANCK-WERTS 1951). Hierin werden die stagnierenden Filmschichten periodisch durch Volumina aus den "bulk"-Schichten ersetzt. Die Erneuerungsrate stellt den limitierenden Schritt des Gastransfers dar. Für  $k_w$  ergibt sich eine Proportionalität zu  $D^{1/2}$ . Die größere Komplexität sowie die Schwierigkeit, außerhalb von Laborbedingungen die Erneuerungsrate zu bestimmen, haben die Anwendung dieser Konzepte stark eingeschränkt.

DEACON (1977) entwickelte, basierend auf der "Boundary-Layer-Theorie" und der Analogie zwischen dem Transfer von Moment und Masse, das "Boundary-Layer-Modell". Er konnte zeigen, daß der Austauschkoefizient der Wasserphase  $k_w$  der Reibungsgeschwindigkeit in Luft  $u^*,g$  proportional ist. Letztere ist relativ einfach zugänglich und ergibt sich näherungsweise als Zwanzigstel der Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe. Für  $k_w$  fand DEACON für eine glatte Oberfläche (25):

$$k_w = 0.082 \cdot Sc^{-2/3} \left( \frac{\rho_g}{\rho_w} \right)^{1/2} \cdot u^*,g \quad (25)$$

$$\begin{aligned} Sc &= \text{Schmidtzahl} \\ \rho_g &= \text{Dichte der Gasphase} \\ \rho_w &= \text{Dichte der Wasserphase} \\ u^*,g &= \text{Reibungsgeschwindigkeit in der Gasphase} \end{aligned}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (26)$$

$$\nu = \text{kinematische Viskosität}$$

Die gefundene Proportionalität von  $k_w$  zu  $D^{2/3}$  liegt zwischen der aus den beiden Filmmodellen postulierten Abhängigkeit. Experimente in kleinen Windtunneln (LISS 1973, JÄHNE *et al.* 1979) konnten bei kleineren Reibungsgeschwindigkeiten die prinzipielle Übereinstimmung mit der Vorhersage nach dem DEACON-Modell bestätigen. Bei höheren Reibungsgeschwindigkeiten sowie in größeren Windtunneln (BROECKER *et al.* 1978, LISS *et al.* 1981) wurden durchweg zum Teil deutlich größere Transfergeschwindigkeiten bestimmt, als nach dem DEACON-Modell berechnet wurden. Auch eine Modifizierung des Modells von KERMAN (1983) zur Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit des Meeres konnte die erheblichen Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment nicht ausräumen.

Im Austauschkoefizienten  $K$  spiegeln sich eine Reihe von vor Ort wirksamen physikalischen Faktoren (Wind, Wellen, Blasen und Wärmetransport) wider. Besonders starken Einfluß hat hierbei die Windgeschwindigkeit (vgl. Abb. 2), wie u.a. in einer Vielzahl von Windtunnel-Experimenten klar nachgewiesen werden konnte. Die Korrelation zwischen Transferkoefizient und Windgeschwindigkeit hängt dabei stark von den Dimensionen ("fetch") und Betriebsbedingungen des jeweiligen Windtunnels ab. Es ist daher nicht



überraschend, daß hinter der qualitativen Übereinstimmung im Detail recht unterschiedliche Beziehungen gefunden wurden. (z.B. linearer Zusammenhang nach BROECKER *et al.* 1978; quadratische Abhängigkeit nach KANWISHER 1963).

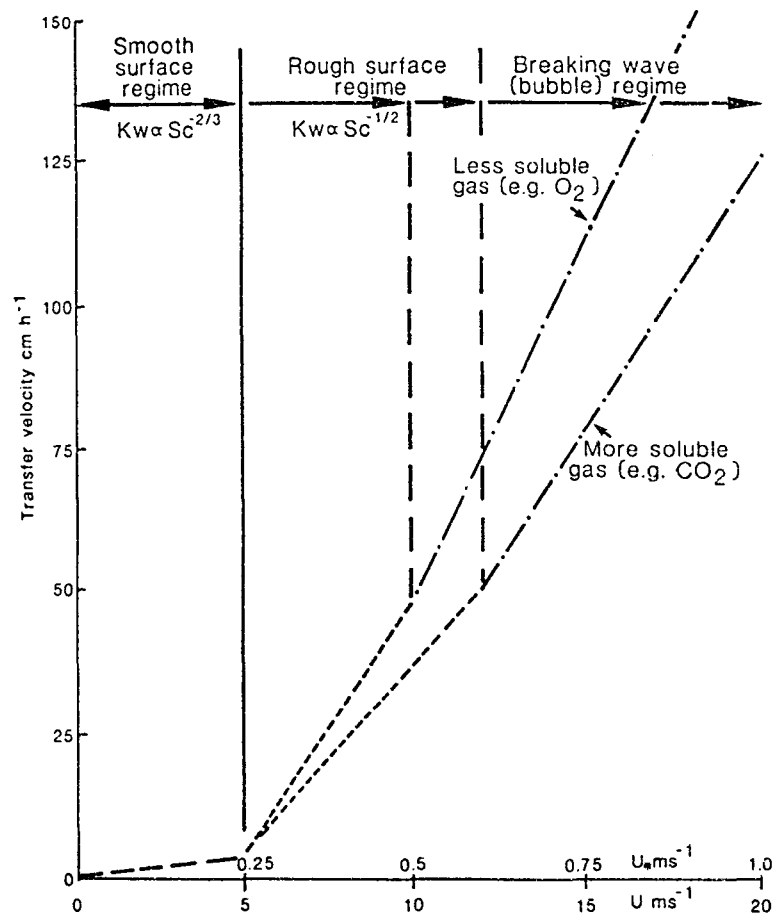


Abb. 2 Idealisierte Darstellung der Abhängigkeit der Transfargeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit  $u$ . Dargestellt sind die in Windtunnel-Experimenten identifizierten Windregimes mit linearen Abhängigkeiten (aus LISS und MERLIVAT 1987).

Insgesamt lassen sich vereinfachend nach LISS und MERLIVAT (1986) auf der Basis von Windtunnel-Experimenten drei Windregime unterscheiden, in denen jeweils ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Windgeschwindigkeit und Transferkoeffizient besteht. Für das "smooth surface regime" ( $u \leq 5 \pm 3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) gilt in guter Näherung das "Boundary-Layer-Modell" nach DEACON (1977). Im "rough surface regime" ( $5 < u < 10/12 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ist die Wasseroberfläche mit überwiegend nicht brechenden Wellen bedeckt. Die Transfargeschwindigkeit ist in diesem Regime zu  $D^{0.5-0.6}$  proportional (vgl. JÄHNE *et al.* 1987), was für die Anwendbarkeit des "Oberflächen-Erneuerungs-Modells" spricht. Im "breaking wave regime" ( $u \geq 10/12 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

schließlich kommt es zum Eintrag von Gasblasen ins Wasser. Das Auftreten dieses Effekts ist substanzspezifisch an unterschiedliche Windgeschwindigkeiten geknüpft. So tritt es allgemein bei stärker löslichen Gasen wie  $\text{CO}_2$  erst bei höheren Windgeschwindigkeiten auf. An den Übergängen zwischen den Regimen kommt es zu sprunghaften Veränderungen, die sich auch in anderen physikalischen Erscheinungen (z.B. sprunghaftes Einsetzen von Wellen, Wellenform etc.) zeigen.

In Tunnelexperimenten konnte häufig ein klarer Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Wellen und sprunghaften Veränderungen des Austauschkoeffizienten beobachtet werden (vgl. BROECKER *et al.* 1978). Auch *in-situ*-Messungen belegen den Zusammenhang zwischen dem Transferkoeffizienten und dem Auftreten brechender Wellen (WALLACE und WIRICK 1992). CSANADY (1990) widmete sich in einer theoretischen Betrachtung ausführlich diesem Effekt.

Durch das Auftreten von Gasblasen kann ein merklicher Beitrag zum Phasentransfer entstehen. MERLIVAT und MEMERY (MERLIVAT und MEMERY 1983, MEMERY und MERLIVAT 1985) widmeten sich experimentell und in Modellbetrachtungen intensiv diesem Problem. Das Einsetzen brechender Wellen bei Windgeschwindigkeiten  $> 9 \text{ m/s}$  war in ihren Experimenten von einer deutlichen Erhöhung des Phasentransfers durch die Bildung von Gasblasen begleitet. Allgemein ist die quantitative Beschreibung des Transferbeitrags durch Blaseneintrag extrem kompliziert (KEELING 1993).

Windtunnel-Experimente unter Bedingungen, die zur Kondensation von Wasser auf der Wasseroberfläche führten, konnten eindeutig die damit verbundene erhebliche Abnahme des Transferkoeffizienten belegen (HOOVER und BERKSHIRE 1969, LISS *et al.* 1981). Derartige Bedingungen sind gelegentlich beispielsweise in Auftriebsgebieten zu erwarten. Zwischen der neutralen und der Verdunstungssituation bestehen keine meßbaren Unterschiede, so daß unter normalen ozeanischen Bedingungen dieser Effekt nicht zu berücksichtigen ist.

### 2.2.3 Methoden zur Bestimmung von Transferkoeffizienten

Die Transfargeschwindigkeit  $k_w$  in der Wasserphase kann, basierend auf sehr unterschiedlichen Ansätzen, quantifiziert werden. Ein wichtiger Ansatz sind die hier bereits häufig angeführten Windtunnel-Experimente, die in Anlagen von sehr unterschiedlicher Größe und Form (linear bzw. zirkular) durchgeführt wurden (vgl. LISS 1983).

Feldmethoden umfassen die direkte Messung in abgeschlossenen Behältern, mikrometeorologische Techniken, die  $^{14}\text{C}$ -Inventar-Methode (sowohl natürliches als auch Bomben- $^{14}\text{C}$ ), die Radon-Defizit-Methode und die Anwendung künstlicher Tracer wie Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ).

Natürliches  $^{14}\text{C}$  entsteht in der Atmosphäre durch Einwirkung kosmischer Neutronen auf Stickstoff. Ein Nettofluß von  $^{14}\text{CO}_2$  in den Ozean kompensiert den radioaktiven Zerfall von  $^{14}\text{C}$  im Meer. Unter der Annahme von "steady state"-Bedingungen müssen daher Eintrag von  $^{14}\text{C}$  in den Ozean und Zerfall im Ozean sich balancieren. Aus Daten über die  $^{14}\text{C}$ -Konzentrationen im Ozean und die Zerfallskonstante kann der Fluß über die Atmosphäre-Ozean-Grenzfläche quantifiziert werden. Ein komplementärer Ansatz beruht auf dem Eintrag von Bomben- $^{14}\text{C}$ . Die tiefenintegrierte Menge an Bomben- $^{14}\text{C}$  liefert zusammen mit der Kenntnis der atmosphärischen Eintragsfunktion Informationen über den mittleren  $\text{CO}_2$ -Eintrag in den Ozean. Beide Ansätze stimmen recht gut überein und liefern mittlere Transfargeschwindigkeiten für  $\text{CO}_2$  von etwa  $20 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Als zweites Isotopen-Verfahren beruht die Radon-Defizit-Methode auf dem Zerfall von  $^{226}\text{Ra}$  in das Edelgas  $^{222}\text{Rn}$ , welches gelöst vorliegt. Aus der Kenntnis der  $^{226}\text{Ra}$ - und  $^{222}\text{Rn}$ -Profile und der Zerfallskonstante kann aus dem  $^{222}\text{Rn}$ -Defizit in der "mixed layer" ein Wert für die Transfargeschwindigkeit bestimmt werden. Die über die Umrechnung von  $^{222}\text{Rn}$  auf  $\text{CO}_2$  (basierend auf den Schmidtzahlen) gewonnenen Werte von  $k_w$  für  $\text{CO}_2$  liegen mit ca.  $14\text{-}18 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$  (LISS und MERLIVAT 1987) etwas unter den Werten der  $^{14}\text{C}$ -Methode. Als auffälliges Merkmal zeigen die Daten eine sehr geringe Abhängigkeit der Transfargeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit.

Schließlich konnten mit Hilfe künstlicher Gasaustausch-Tracer wie dem Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) Transferkoeffizienten in Feldexperimenten bestimmt werden (z.B. WANNINKHOF *et al.* 1985, WATSON *et al.* 1991), die - wie im Falle von  $^{222}\text{Rn}$  - über die Schmidtzahlen auf  $\text{CO}_2$  umgerechnet werden können. Die Substanz wird hierbei in das Oberflächenwasser eingebracht und die zeitliche Änderung der Konzentration verfolgt.

## 2.2.4 Die Berechnung des Nettoflusses von $\text{CO}_2$ zwischen Atmosphäre und Ozean

Im konkreten Fall des  $\text{CO}_2$  sollen einige Aspekte der Berechnung herausgestellt werden.  $\text{CO}_2$  gehört - wie schon angedeutet - in die Gruppe jener Gase, bei denen der Transferwiderstand fast ausschließlich in der Wasserphase liegt. Der bei weitem überwiegende Teil des Konzentrationsgradienten tritt daher im Wasser auf, während in der Luft nur minimale Gradienten in der Größenordnung von  $0.05 \text{ ppmv}$  zwischen 1 und 10 m Höhe gefunden werden (DEACON 1977).

Aufgrund der im Kapitel 2.1 dargestellten chemischen Reaktivität des  $\text{CO}_2$  im Wasser ist eine Verringerung des Transferwiderstandes in der Wasserphase unter bestimmten Bedingungen zu erwarten. Die Hydratation von  $\text{CO}_2$  sowie die Reaktion mit dem Karbonat- bzw. Hydroxid-Ion sind wich-

tige Reaktionen, die, je nach herrschendem pH, berücksichtigt werden müssen. Von entscheidender Bedeutung ist die Zeit, die ein  $\text{CO}_2$ -Molekül für den diffusiven Transport durch die Grenzschicht benötigt, relativ zur Hydratationsgeschwindigkeit. Dieses Verhältnis bestimmt die relativen Beiträge des chemischen und physikalischen "Transportpfads". Die Hydratation des  $\text{CO}_2$  ist als erster Schritt im Gegensatz zu den nachfolgenden Dissoziationsreaktionen ein relativ langsamer Vorgang ( $k_0 \approx 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). LISS (1973) konnte durch Windtunnel-Experimente zeigen, daß der chemische "Pfad" lediglich bei kleinen Windgeschwindigkeiten ( $< 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) einen merklichen Beitrag zur Transfergeschwindigkeit liefert (vgl. Abb. 3). Bei höheren Windgeschwindigkeiten dominiert ganz eindeutig der diffusive Transport. Unter der Annahme einer mittleren globalen Transfergeschwindigkeit für  $\text{CO}_2$  ( $k_w = 20 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ ), mittlerer Werte für  $k_0$  ( $\approx 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) und  $D$  ( $\approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) sowie typischer Werte für die Inventare von Karbonat und Hydrogenkarbonat und den pH kann der Faktor für chemische Reaktivität  $\alpha$  (23) auf 1.02-1.03 beziffert werden (BOLIN 1960). Der mittlere Beitrag des chemischen Reaktionspfades liegt daher bei unter 3 % und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht vernachlässigt.

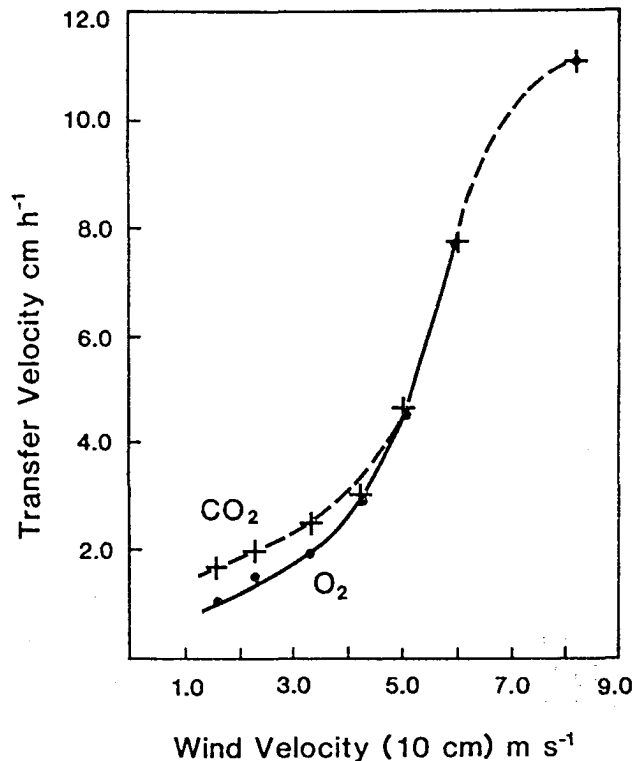


Abb. 3 Gleichzeitig bestimmte Werte der Transfergeschwindigkeiten für  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  als Funktion der Windgeschwindigkeit in 10 cm Höhe über der Wasseroberfläche (aus LISS 1973).

Während die mittlere Austauschzeit für "normal" lösliche Gase wie  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  in der "mixed layer" bei etwa einem Monat liegt, führt die Reaktion mit dem Karbonat-Ion im Falle des  $\text{CO}_2$  zu einer Verlängerung der Equili-

brierungszeit etwa um den Faktor 10 ( $= [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{CO}_2]$ ). Für  $^{14}\text{CO}_2$  liegt diese Zeit sogar in der Größenordnung von 10 Jahren, da für das Isotopenverhältnis nicht nur das Karbonat-Ionen-Inventar equilibriert werden muß, sondern zusätzlich das sehr viel größere Inventar an Hydrogenkarbonat. Es ist aus diesen Verhältnissen ohne weiteres ersichtlich, daß die "mixed layer" bezüglich  $\text{CO}_2$  mit Equilibrierungszeiten in der Größenordnung von 1 Jahr nicht in der Lage ist, raschen Schwankungen zu folgen.

Drei verschiedene Ansätze zu Quantifizierung des  $\text{CO}_2$ -Flusses sollen im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kommen. Das erste Konzept nach LISS und MERLIVAT (1986) ist bereits diskutiert worden (vgl. Kap. 2.2.2). Aus diesem, auf  $\text{SF}_6$ -Experimenten (WANNINKHOF *et al.* 1985) beruhenden Modell ergeben sich für die drei Regime die folgenden Zusammenhänge zwischen dem Transferkoeffizienten  $k_w$  und der Windgeschwindigkeit  $u_{10}$  in 10 m Höhe (27-29, gültig für ein Gas mit  $Sc = 600$ ):

$$k_w = 0.17 \cdot u_{10} \quad \text{für } u_{10} \leq 3.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (27)$$

$$k_w = 2.85 \cdot u_{10} - 9.65 \quad \text{für } 3.6 < u_{10} \leq 13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (28)$$

$$k_w = 5.9 \cdot u_{10} - 49.3 \quad \text{für } u_{10} > 13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (29)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Schmidtzahl  $Sc$  muß berücksichtigt werden. Sie kann nach dem folgenden Polynom für Seewasser (Salzgehalt 35) berechnet werden ((30), WANNINKHOF 1992):

$$Sc = 2073.1 - 125.62 \cdot t + 3.6276 \cdot t^2 - 0.043219 \cdot t^3 \quad (30)$$

$$t = \text{Wassertemperatur in } ^\circ\text{C}$$

Unter der Annahme der Proportionalität von  $k_w$  zu  $Sc^{-2/3}$  (für  $u_{10} \leq 3.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) bzw.  $Sc^{-1/2}$  (für  $u_{10} > 3.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) kann die nach Gleichung (27) bis (29) berechnete Transfargeschwindigkeit an die gültige Schmidtzahl (30) angepaßt werden.

Bevor kurz auf die beiden anderen Ansätze eingegangen werden soll, sind einige Vorbemerkungen zur Mittelung der verwendeten Windgeschwindigkeit zu machen. Mit Hilfe einer Rayleigh-Verteilungsfunktion kann aus Langzeitmittelwerten die Windgeschwindigkeits-Verteilung über dem Ozean approximiert werden (WENTZ *et al.* 1984):

$$P(u) = \frac{u [\exp(-u^2/2 \Delta u^2)]}{2 \cdot \pi \cdot \Delta u^2} \quad (31)$$

mit

$$\Delta u = u_{av} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (32)$$

$P(u)$  = Rayleigh-Verteilungsfunktion für Windgeschwindigkeit  
 $u$  = Windgeschwindigkeit  
 $u_{av}$  = mittlere klimatologische Windgeschwindigkeit

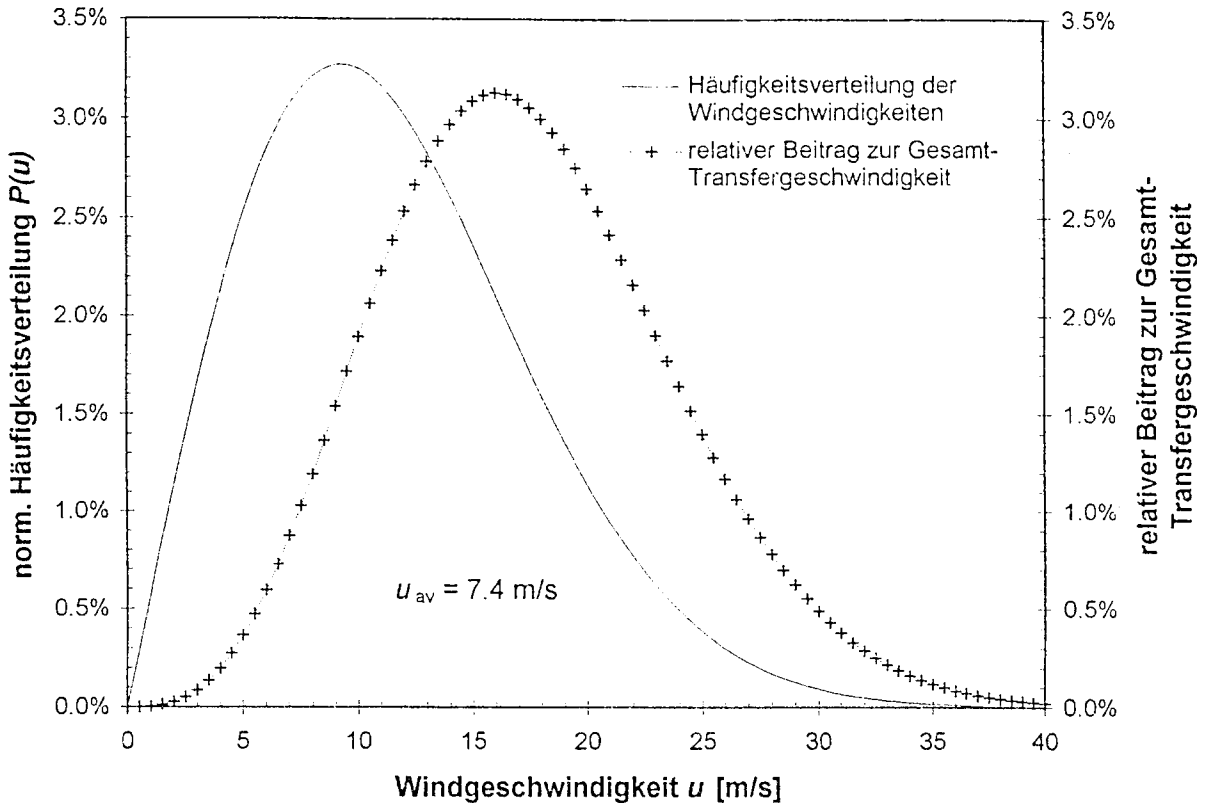


Abb. 4 Normierte Rayleigh-Verteilungsfunktion zur Bestimmung der Verteilung der Windgeschwindigkeiten (in  $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ -Intervallen) für eine mittlere Windgeschwindigkeit von  $7.4 \text{ m/s}$ . Dargestellt sind ebenso die relativen Beiträge der Geschwindigkeitsintervalle zur Gesamt-Transfergeschwindigkeit.

In Abb. 4 ist die normierte Rayleigh-Verteilungsfunktion  $P(u)$  für eine mittlere Windgeschwindigkeit  $u_{av} = 7.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  dargestellt. Es ergibt sich ein breites Spektrum mit unterschiedlichen prozentualen Beiträgen der einzelnen  $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ -Intervalle. Aufgrund der nicht-linearen Beziehung zwischen  $k$  und  $u$  tragen Windgeschwindigkeiten oberhalb des Mittelwertes stärker zum Gasaustausch bei als mittlere und kleine. Wird also das Konzept nach LISS und MERLIVAT (1986), das auf momentanen Windgeschwindigkeiten beruht, mit

mittleren klimatologischen Windgeschwindigkeiten betrieben, werden zu kleine Gasflüsse berechnet. Umgekehrt liefert eine Parametrisierung nach der  $^{14}\text{C}$ -Methode, die auf Langzeitmittelwerten basiert, mit aktuellen Windgeschwindigkeit anomal hohe Gasflüsse.

In einer alternativen Betrachtung kommt WANNINKHOF (1992) daher zu neuen Gleichungen, die diesen Aspekt berücksichtigen. Auf der Basis von Daten für natürliches und Bomben- $^{14}\text{C}$  berechnete er unter der Annahme einer quadratischen Abhängigkeit des Transferkoeffizienten die folgende Beziehung zwischen der klimatologischen Windgeschwindigkeit  $k_{av}$  und  $u_{av}$  (33):

$$k_{av} = 0.39 \cdot u_{av}^2 \left( \frac{Sc}{660} \right)^{1/2} \quad (33)$$

Unter Zuhilfenahme der Rayleigh-Verteilungsfunktion kann die Proportionalitätskonstante  $a$  in der Beziehung  $k = a \cdot u^2$  auf folgende Weise für aktuelle Windgeschwindigkeiten ermittelt werden (34):

$$a = \frac{k_{av}}{\sum P(u) \cdot u^2} \quad (34)$$

$a$  = Proportionalitätskonstante für Abhängigkeit der Transfargeschwindigkeit von der aktuellen Windgeschwindigkeit

WANNINKHOF berechnete, wiederum basierend auf Daten von natürlichem und Bomben- $^{14}\text{C}$ , eine alternative Beziehung (35) für aktuelle Windgeschwindigkeiten:

$$k = 0.31 \cdot u^2 \left( \frac{Sc}{660} \right)^{1/2} \quad (35)$$

Um den Effekt der Nichtlinearität zu illustrieren, ist in Abb. 4 für die dargestellte Rayleigh-Verteilung der relative Beitrag der Windgeschwindigkeit in  $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ -Intervallen für den nach Gleichung (35) berechneten Transferkoeffizienten dargestellt. Der größte Beitrag liegt bei höheren Windgeschwindigkeiten, als dem Maximum der Verteilungsfunktion entspricht. Es ist daher sehr wichtig, diesen Effekt zu berücksichtigen, der sich insbesondere bei hohen Windgeschwindigkeiten stark auswirkt.

In Tab. 4 sind die angewendeten Konzepte unter diesem Aspekt noch einmal übersichtlich dargestellt:

Konzept	Datenbasis der Windgeschwindigkeit $u$	Abhängigkeit zwischen $k$ und $u$
LISS und MERLIVAT 1986	aktuell	linear (3 Regime)
WANNINKHOF 1992	aktuell	quadratisch
WANNINKHOF 1992	klimatologisch	quadratisch

Tab. 4 Übersicht der angewendeten Konzepte zum Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre.

Die Kombination erlaubt zweierlei. Einerseits kann unter Verwendung aktueller Daten der Windgeschwindigkeit ein direkter Vergleich der Ergebnisse für eine lineare bzw. quadratische Abhängigkeit gewonnen werden. Andererseits kann für eine gegebene Abhängigkeit (quadratisch) der Einfluß der verwendeten Wind-Datenbasis (aktuell bzw. klimatologisch) erfaßt werden.

Der nach den unterschiedlichen Konzepten für die gültige Schmidtzahl berechnete Transferkoeffizient  $k$  wird eingesetzt, um aus den Partialdruckmessungen zu Nettoflüssen von  $\text{CO}_2$  zu gelangen. Die prinzipielle Flußgleichung (16) stellt sich im konkreten Falle der Partialdruckmessungen ein wenig komplizierter dar (36):

$$F = k \left[ K_H(T_{is}) \cdot p\text{CO}_2(w, T_{is}) - K_H(T_s) \cdot x\text{CO}_2(g, T_{is}) \left( 1 - \frac{p_w(T_{is})}{p} \right) \cdot p \right] \quad (36)$$

mit

$$\ln p_w(T_{is}) = 0.981 \cdot \left( 27.029 - 0.0098 \cdot T_{is} - \frac{6163}{T_{is}} \right) \quad (37)$$

$K_H(T_s, T_{is})$	=	dimensionsbehaftete Henrykonstante für $T_s$ bzw. $T_{is}$
$p\text{CO}_2(w, T_{is})$	=	$\text{CO}_2$ -Partialdruck im Meerwasser bei $T_{is}$
$x\text{CO}_2(g, T_s)$	=	$\text{CO}_2$ -Molenbruch in der Gasphase bei $T_s$
$T_{is}$	=	<i>in-situ</i> Temperatur des Meerwassers
$T_s$	=	Temperatur des Oberflächenfilms ("skin")
$p$	=	Luftdruck
$p_w(T_{is})$	=	Sättigungspartialdruck von Wasserdampf bei $T_{is}$

Die Wasserdampfkorrektur (37) für den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck in Atmosphäre und Meerwasser erfolgt unter Annahme vollständiger Wasserdampfsättigung der Gasphase unmittelbar an der Phasengrenzfläche. Das Auftreten des sogenannten "Skin-Effekts" - einer Abweichung der Wassertemperatur an der Grenzfläche um wenige Zehntel-°C von der "bulk"-Temperatur aufgrund der Wärmestrahlung - ist nachgewiesen (SCHLUESSEL *et al.*). Seine Wirksamkeit für die Flußberechnung (vgl. ROBERTSON und WATSON 1992) ergibt sich



aus der starken Temperaturabhängigkeit des Partialdrucks von  $\text{CO}_2$  (ca. 4 %/°C). Ist für den "Skin-Effekt" kein Wert verfügbar, wird  $T_s = T_{is}$ , und die dimensionsbehaftete Henry-Konstante  $K_H(T_{is})$  kann aus der obigen Gleichung (36) eliminiert und in die Konstante  $k$  einbezogen werden.

### 2.3 Das Konzept des "preformed" $C_T$ zur Quantifizierung des anthropogenen Anteils am aktuellen Gesamtkarbonatgehalt

Aufgrund der zuvor dargestellten Gesetzmäßigkeiten des Gasaustausches zwischen Atmosphäre und Ozean setzt sich eine atmosphärische Störung, wie sie im Falle des  $\text{CO}_2$  durch die anthropogenen Emissionen seit etwa 250 Jahren hervorgerufen wird, in den Ozean fort. Geänderte atmosphärische  $\text{CO}_2$ -Gehalte bilden sich daher prinzipiell im Gesamtkarbonatgehalt des Meeres ab. Die sich im  $C_T$ -Wert für Oberflächenwasser im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ergebende Änderung ist über den Revelle-Faktor  $R$  (auch als Pufferfaktor bezeichnet, vgl. SUNDQUIST *et al.* 1979), der das Verhältnis der relativen Änderungen von atmosphärischem  $p\text{CO}_2$  und  $C_T$  (bei konstanter Alkalinität, Temperatur und Salzgehalt) darstellt, auf einfache Weise zugänglich:

$$R = \frac{dp\text{CO}_2/p\text{CO}_2}{dC_T/C_T} \quad (38)$$

Eine Überschlagsrechnung zeigt die Größenordnung der zu erwartenden Änderung im  $C_T$ -Wert (bei Erreichen des Gleichgewichts zwischen Atmosphäre und Ozean). Die folgenden realistischen Werte sollen für den Bereich des Nordatlantiks (ca. 45°N) angenommen werden:  $p\text{CO}_2$  (vorind.) = 280  $\mu\text{atm}$ ,  $p\text{CO}_2$  (1994) = 360  $\mu\text{atm}$ ,  $C_T$  (vorind.) = 2000  $\mu\text{mol/kg}$ ,  $R = 9$ . Entsprechend Gleichung (38) ergibt sich:

$$\Delta C_T = \frac{\Delta p\text{CO}_2}{p\text{CO}_2} \cdot \frac{C_T}{R} = \frac{(362-280)}{280} \cdot \frac{2050}{10} = 63 \mu\text{mol/kg} \quad (39)$$

Das große Hintergrundsignal von ca. 2000-2200  $\mu\text{mol/kg}$  überlagert somit das relativ kleine anthropogene Signal von bis zu ca. 63  $\mu\text{mol/kg}$  (weniger als 3 % des  $C_T$ -Werts). Die natürliche Variabilität von  $C_T$  im Oberflächenwasser von beispielsweise mehr als 65  $\mu\text{mol/kg}$  bei 47°N/20°W im Nordostatlantik (NABE 1991) erschwert das Auffinden dieser "Kontamination". Das Konzept des "preformed"  $C_T^0$  verfolgt das Ziel, den anthropogenen Anteil aus gemessenen  $C_T$ -Werten zu extrahieren. Im folgenden soll zunächst das Gedankengerüst des Konzepts skizziert werden, bevor die mathematische Behandlung, wichtige Annahmen sowie Möglichkeiten und Grenzen der Methode diskutiert werden.

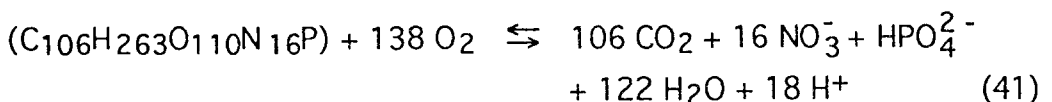
Das Konzept (BREWER 1978, CHEN 1979) geht von einem Wasserpaket aus, das sich an der Oberfläche befindet und bezüglich  $\text{CO}_2$  mit der Atmosphäre im "steady state" (Gleichgewicht oder ein definierter Ungleichgewichtszustand) steht. Sobald dieses Wasserpaket (z.B. durch thermohaline Zirkulation) vom Kontakt mit der Atmosphäre getrennt wird, kann sich sein vorgeprägter ("preformed")  $C_T$ -Wert lediglich durch physikalische (Vermischung, Diffusion), chemische (Calciumcarbonat-Lösung) und biologische Prozesse (Respiration) ändern. Betrachten wir zunächst die biologischen Vorgänge. Daten für die *in-situ* Sauerstoffzehrung (AOU - "apparent oxygen utilization") liefern mit Hilfe des Redfield-Verhältnisses (REDFIELD *et al.* 1963) ein Maß für die Änderung des  $C_T$ -Wertes durch die Produktion von  $\text{CO}_2$  aufgrund von Respirationsvorgängen. Änderungen der Alkalinität spiegeln dagegen den Effekt der Lösung von biogenem Kalk (und zu einem kleinen Anteil auch der Remineralisierung von POM) wider. Prinzipiell können somit über AOU- und  $A_T$ -Daten auf dem Abbau von biogenem Material beruhende Änderungen des  $C_T$ -Wertes quantifiziert und eliminiert werden. Die auf diese Weise aus heutigen  $C_T$ -Werten im Tiefenwasser rekonstruierten "preformed"  $C_T^{\text{O,hist}}$ -Werte werden mit  $C_T^{\text{O,akt}}$ -Werten verglichen, die aktuelles Oberflächenwasser (idealerweise im Bildungsgebiet des zu vergleichenden Tiefenwassers) bei den *in-situ* Temperaturen der Vergleichsproben aufweisen würden. Eine Differenz zwischen historischen und aktuellen "preformed"  $C_T^{\text{O}}$ -Werten kann als der anthropogene Beitrag betrachtet werden (40). Im Oberflächenwasser sollten die  $\Delta C_T^{\text{O}}$ -Werte prinzipiell gegen Null gehen, während sie in anthropogen unbelastetem Tiefenwasser bis auf Werte um  $-60 \mu\text{mol/kg}$  fallen sollten.

$$\Delta C_T^{\text{O}} = C_T^{\text{O,hist}} - C_T^{\text{O,akt}} \quad (40)$$

Die  $C_T^{\text{O,akt}}$ -Werte werden aus aktuellen Korrelationen zwischen den normierten  $C_T$ -Werten im Oberflächenwasser und der potentiellen Temperatur, basierend auf der potentiellen Temperatur der jeweiligen Probe, gewonnen. Zwei Reaktionsgleichungen bilden die biogeochemische Basis für die Berechnung der  $C_T^{\text{O,hist}}$ -Werte. Für die Lösung von Kalk läßt sich formulieren (9):



Nach dem fundamental wichtigen, sogenannten "Redfield-Ketchum-Richards"-Modell (REDFIELD *et al.* 1963) läßt sich der Abbau von organischem Material im Meer durch Gleichung (41) repräsentativ beschreiben:



Die kombinierten Effekte der Lösung von  $x$  Mol Calciumcarbonat und  $y$  Mol partikulärer organischer Substanz (POM) sind in den Gleichungen (42), (43) und (44) wiedergegeben:

$$\Delta A_T = A_T - A_T^0 = 2x - 17y \quad (42)$$

$$\Delta C_T = C_T - C_T^{0,hist} = x + 106y \quad (43)$$

$$AOU = 138y \quad (44)$$

$$A_T^0 = \text{"preformed" } A_T$$

$$A_T = \text{Meßwert } A_T$$

$$C_T^{0,hist} = \text{historischer "preformed" } C_T$$

$$C_T = \text{Meßwert } C_T$$

$$AOU = \text{Sauerstoffzehrung ("apparent oxygen utilization")}$$

Ein Blick auf die Definitionsgleichungen von  $C_T$  (13) und  $A_T$  (10a) macht die obigen Gleichungen (42-44) nachvollziehbar. Bei Auflösung von  $x$  Molen  $\text{CaCO}_3$  gehen  $x$  Mole  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen in Lösung, die mit dem Faktor 2 in die Änderung von  $A_T$  sowie mit dem Faktor 1 in die Änderung von  $C_T$  eingehen. Ein Formelumsatz nach (41) liefert 106 Mole gelöstes  $\text{CO}_2$ , die lediglich zu einer Änderung von  $C_T$  führen. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß die bei der Respiration nach REDFIELD *et al.* (1963) stattfindende Freisetzung von  $\text{HPO}_4^{2-}$  und  $\text{H}^+$ -Ionen sich in der Alkalinität niederschlägt ( $-18+1=17$ ). Die beobachtete Verminderung der Gesamtalkalinität im Zuge des Abbaus von POM kann als *in-situ*-Titration von  $A_T$  betrachtet werden. Die Veränderung der Alkalinität läßt sich über das Redfield-Verhältnis als sogenannte "Nitrat-Korrektur" berücksichtigen, da sie chemisch an die Oxidation des Stickstoffs zum Nitrat gebunden ist. Die gesuchte, auf der Lösung von biogenem Kalk beruhende Änderung der Alkalinität  $\Delta A_{T,\text{CaCO}_3}$  ergibt sich demnach aus  $\Delta A_T$  und  $\Delta A_{T,\text{POM}}$  (45):

$$\Delta A_{T,\text{CaCO}_3} = \Delta A_T - \Delta A_{T,\text{POM}} \quad (45)$$

Nach REDFIELD *et al.* (1963; vgl. auch Konzept des "NO" in BROECKER 1974) kann  $\Delta A_{T,\text{POM}}$  auf die AOU bezogen werden (46):

$$\Delta A_{T,\text{POM}} = \frac{17}{-138} \cdot AOU \quad (46)$$

Auflösung der Gleichungen (42) und (44) nach  $x$  und  $y$  und Einsetzen in (43) liefert die gesuchte Beziehung für die Berechnung des "preformed"  $C_T^{0,hist}$  (47, 48):

$$C_T^{0,hist} = C_T - 0.5 (\Delta A_T - \Delta A_{T,\text{POM}}) - \frac{106}{138} \cdot AOU \quad (47)$$

aus (46) und (47) folgt:

$$C_T^{0,hist} = C_T - 0.5 \Delta A_T - 0.83 \cdot AOU \quad (48)$$

Basierend auf der begründeten Annahme, daß die Alkalinität durch geänderte atmosphärische CO<sub>2</sub>-Gehalte nicht beeinflußt wird und aktuelle Oberflächenwerte daher auch für die letzten 250 Jahre (den Zeitraum des anthropogen bedingten CO<sub>2</sub>-Anstiegs in der Atmosphäre nämlich) repräsentativ sind, können die Referenzwerte für "preformed" A<sub>T</sub> (= A<sub>T</sub><sup>0</sup>) aus dem heutigen A<sub>T</sub> im Oberflächenwasser ermittelt werden. Änderungen in diesen Werten können dementsprechend nur durch Vermischungsprozesse hervorgerufen werden. Um diese Effekte zu eliminieren, werden zwei Korrekturen eingeführt: eine Salzgehalt-Normierung und eine Temperatur-Korrektur. Durch die Normierung, die auf der Annahme eines konservativen Verhaltens beruht, werden C<sub>T</sub> und A<sub>T</sub> auf einen Salzgehalt von 35 normiert (49). Diese Korrektur berücksichtigt salzgehaltsproportionale Änderungen von Größen, die als (annähernd) konservativ bezeichnet werden können. Die Vermischung von Wassermassen mit unterschiedlichen "preformed"-Werten wird jedoch nicht erfaßt:

$$nA_T = \frac{A_T \cdot 35}{S} \quad (49)$$

S = Salzgehalt (p.s.u.)

Mit der Temperatur-Korrektur (basierend auf der potentiellen Temperatur) werden Vermischungseffekte von Wassermassen unterschiedlicher Temperatur und "preformed"-Werte erfaßt. Die bekannteste Anwendung einer solchen Korrektur stellt die Sauerstoff-Sättigungsbeziehung zur Berechnung von "preformed" O<sub>2</sub>-Werten dar (WEISS 1970), auf der die Berechnung der AOU-Werte beruht.

Die Temperaturkorrektur von A<sub>T</sub>- und C<sub>T</sub>-Werten basiert auf der Beobachtung, daß für die normierten Oberflächenwerte eine lineare Beziehung zur potentiellen Temperatur besteht (EDMOND 1974). CHEN und PYTKOWICZ (1979) erklärten diese Temperaturabhängigkeit von C<sub>T</sub> und A<sub>T</sub> qualitativ durch die Abnahme der Löslichkeit von CO<sub>2</sub> bzw. CaCO<sub>3</sub> mit zunehmender Temperatur. Die Tatsache, daß Oberflächenwasser sehr häufig bezüglich CO<sub>2</sub> unter- und praktisch immer bezüglich CaCO<sub>3</sub> übersättigt ist, macht diesen Erklärungsansatz unwahrscheinlich, zumal in beiden Fällen nur das Vorzeichen, nicht jedoch die Größe des Temperatureffekts mit den thermodynamischen Daten im Einklang steht (SHILLER 1981). Es ist daher zu vermuten, daß die beobachteten Temperaturbeziehungen eher empirische Trends als reine physikochemische Zusammenhänge repräsentieren. Vermutlich verbirgt sich hinter ihnen ein komplexes Zusammenspiel von Wassermassenzirkulation, biologischer Produktion, Temperaturänderungen und Austausch mit der Atmosphäre (CHEN *et al.* 1982). Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, daß für die einzelnen Ozeane, darüber hinaus aber häufig auch für einzelne Becken, individuelle Temperaturkoeffizienten gefunden werden (z.B. für Nordwestpazifik und übrigen Pazifik, CHEN und PYTKOWICZ 1979).

Die Datenbasis für die Temperaturkorrelation ist im Nordatlantik relativ klein. Die für  $A_T^0$  und  $C_T^{0,akt}$  gefundenen Korrelationen sind auf den gesamten Atlantik bezogen und berücksichtigen in der Regel keine Winterwerte. Lediglich eine Arbeit mit Winterwerten aus dem Europäischen Nordmeer, dem eigentlichen Gebiet der Tiefenwasserbildung, wurde veröffentlicht (CHEN *et al.* 1990). Im Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit werden für das Konzept des "preformed"  $C_T^0$  verschiedene Korrelationen aus der Literatur mit einer Korrelation auf der Basis eigener Oberflächenwerte für  $A_T$  und  $C_T$  verglichen.

Das hier vorgestellte und angewendete Konzept der "preformed"  $C_T^0$ -Werte beruht auf einer Reihe von Annahmen, deren Gültigkeit nicht ohne Zweifel ist. In der folgenden kritischen Betrachtung sollen die zugrunde liegenden Annahmen diskutiert werden:

1. Die durchgeführte Rückrechnung auf die "preformed"  $C_T$ -Werte basiert auf der Annahme, daß für die Kalklösung und den Abbau von POM eindeutige stöchiometrische Beziehungen bestehen. Während es keinen Anlaß gibt, an der Gleichung für die Kalklösung zu zweifeln, sind für das "Redfield-Verhältnis" Abweichungen für verschiedene Seegebiete in der Literatur dokumentiert. Für den mit der AOU verknüpften Faktor in Gleichung (48) wurden in der Literatur Werte zwischen -0.75 (KROOPNICK 1985) und -0.865 (NAQVI *et al.* 1986) genannt. Als beste Approximation des Redfield-Wertes wurde auf der Basis bestehender Datensätze ein Wert von -0.722 (CHEN 1982) bzw. -0.72 (BROECKER *et al.* 1985a) vorgeschlagen. Durch Anwendung der Nitratkorrektur liefert dieser Wert einen AOU-Faktor von -0.78 in Gleichung (48), mit dem im Rahmen dieser Arbeit einheitlich gerechnet wurde.

TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAHDID (1987) widmeten dem "Redfield-Verhältnis" eine sorgfältige Betrachtung, basierend auf Isopyknen-Flächen im Nordatlantik (vgl. Kap. 2.4). Eine sorgfältige Auswertung des GEOSECS- und TTO/NAS-Datensatzes (Transient Tracer of Oceans Project/North Atlantic Study) ergab entlang verschiedener Isopyknen ein teilweise verschobenes Elementverhältnis (Tab. 5):

Redfield-Verhältnis	$\sigma_\theta$	P	N	C	-O <sub>2</sub>
REDFIELD <i>et al.</i> 1963	-	1	16	106	138
TAKAHASHI <i>et al.</i> 1985	27.00	1	17	100	165
MINSTER und BOULAHDID 1987	27.00	1	16.50	-	152
TAKAHASHI <i>et al.</i> 1985	27.20	1	17	92	173
MINSTER und BOULAHDID 1987	27.20	1	15.46	-	160
MINSTER und BOULAHDID 1987	27.40	1	14.56	-	142
MINSTER und BOULAHDID 1987	27.80	1	13.45	-	127

Tab. 5 Redfield-Verhältnisse für verschiedene Isopyknen im Nordatlantik nach TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAHDID (1987) im Vergleich zu der Originalarbeit von REDFIELD *et al.* (1963).

TAKAHASHI *et al.* (1985) weisen darauf hin, daß bei der Berechnung des C/P-Verhältnisses keine Korrektur für das anthropogene CO<sub>2</sub>-Signal durchgeführt wurde. Das angegebene C/P-Verhältnis (100 bzw. 92) stelle daher die untere Grenze eines Bereiches dar, dessen obere Grenze sich durch Subtraktion des O<sub>2</sub>-Anteils, der für die Oxidation von Stickstoff benötigt wird ( $\text{NH}_3 + 2 \text{O}_2 = \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ), auf 138 ( $= \text{O}_2 - 2 \Delta \text{NO}_3$ ) beziffern läßt (vgl. Kapitel 2.4). Diese Diskrepanz kann in vollem Umfang durch ein anthropogenes Signal in der Größenordnung von 15  $\mu\text{mol/kg}$  (C<sub>T</sub>) erklärt werden. Ein alternativer Erklärungsansatz beruht auf dem Wasserstoffanteil des abgebauten organischen Materials, der aufgrund seiner Oxidation zu Wasser in die Sauerstoffbilanz eingeht. Ein hoher Anteil an Substanzen mit einem hohen Hydrierungsgrad (z.B. gesättigte Fettsäuren) schlägt sich u.a. in einem geänderten C/O-Verhältnis nieder. Da eine abschließende Klärung dieser Frage nicht möglich ist, geben TAKAHASHI *et al.* (1985) als Arbeitshypothese ein neues mittleres Redfield-Verhältnis (Mittelwert für C/P zwischen oberer und unterer Grenze) auf (Tab. 6).

Das von TAKAHASHI *et al.* (1985) im Bereich der Thermokline gefundene mittlere -O<sub>2</sub>/P-Verhältnis von 169 liegt um etwa 22 % über dem klassischen Redfield-Wert. Basierend auf einer umfassenden Betrachtung des  $\Delta \text{AOU}/\Delta \text{PO}_4$ -Verhältnisses in verschiedenen Teilen des Weltozeans kommen die Autoren an anderer Stelle (BROECKER *et al.* 1985b) zu dem Ergebnis, daß keine Tiefenabhängigkeit besteht. In der komplementären Betrachtung von MINSTER und BOULAHIDID (1987), die leider keinen Wert für das C/P-Verhältnis liefert, wird auf den vier untersuchten Isopyknen demgegenüber eine Abnahme des N/P- sowie parallel des -O<sub>2</sub>/P-Verhältnisses gefunden (vgl. Tab. 5). Eine Integration entsprechend den Schichtdicken der durch die vier Isopyknen repräsentativ beprobten Wassersäule ergibt einen Wert, der nahezu dem klassischen Redfield-Wert entspricht (Tab. 6).

Redfield-Verhältnis	P	N	C	-O <sub>2</sub>
TAKAHASHI <i>et al.</i> 1985	1	17	117	169
MINSTER und BOULAHIDID 1987	1	16	-	141

Tab. 6 Mittleres Redfield-Verhältnis nach TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAHIDID (1987).

Bei Zugrundelegung des mittleren Elementverhältnisses nach TAKAHASHI *et al.* für die Anwendung des Konzepts ergibt sich ein mit der AOU in Gleichung (48) verknüpfter Faktor von -0.74, der um etwa 10 % niedriger liegt als der "Redfield-Wert" und dem von BROECKER *et al.* (1985a) und CHEN (1982) vorgeschlagenen Wert recht nahe kommt. Bei Berücksichtigung der oberen und unteren Grenze für das C/P-Verhältnis ergeben sich für den AOU-Faktor Grenzwerte von -0.65 und -0.87. Da die Unsicherheit des anzuwendenden AOU-Faktors sich nicht unerheblich in der Berechnung des  $\Delta \text{C}_T^0$  niederschlägt, soll versucht werden, den gültigen Faktor aus einer linearen Regression von  $(\Delta \text{C}_T - 0.5 \Delta \text{A}_T)$  gegen AOU zu bestimmen. Zudem soll ver-

sucht werden, die von TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAH-DID (1987) vorgestellten Konzepte zur Berechnung des Redfield-Verhältnisses anzuwenden (vgl. 2.4, 4.7). Letzteres Konzept liefert zwar keinen Wert für den AOU-Faktor, ist aber dennoch als komplementärer Ansatz zu dem nach TAKAHASHI *et al.* (1985) von prinzipiellem Interesse. Unter der Annahme, daß beide Konzepte Gültigkeit besitzen, sollten die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Es soll überprüft werden, ob die sich in den Originalarbeiten, basierend auf demselben Datensatz ergebenden Diskrepanzen auch hier auftreten

2. Der aufgrund der Reaktionsgleichung (41) nach REDFIELD *et al.* (1963) postulierte Verbrauch von Protonen während des Aufbaus von POM ist auch in Laborexperimenten nachgewiesen worden (BREWER und GOLDMAN 1976). BREWER *et al.* (1975) haben daher vorgeschlagen, diese Alkalinitätsänderungen auf der Basis von Nährstoffdaten (näherungsweise) zu korrigieren. Das eigentliche Redfield-Verhältnis verknüpft CO<sub>2</sub>-Bildung und Sauerstoffverbrauch (AOU) mit dem Faktor -0.77 (= 106/-138). Dieser Faktor wird durch die Einführung der "Nitratkorrektur" für die Protonenbildung - wie oben beschrieben - auf -0.83 erniedrigt. Alle hier durchgeführten Berechnungen basieren, wie die meisten Arbeiten in der Literatur, auf der Anwendung dieser Korrektur (vgl. Gleichung (48)). Die exakte Gültigkeit der Korrektur wird von einigen Autoren in Frage gestellt (z.B. SHILLER und GIESKES 1980).

3. Die Korrektur von Mischungsvorgängen zwischen Wassermassen mit unterschiedlichen "preformed"-Werten durch eine Konzentrations-Temperatur-Beziehung geht von der Linearität der Effekte aus. Löslichkeitskurven wie z.B. die des Sauerstoffs oder CO<sub>2</sub> sind dagegen nicht linear und werden daher nicht ganz korrekt repräsentiert.

4. Das Konzept basiert auf einer Sauerstoffsättigung von 100 %. Je nach Jahreszeit und Meeresgebiet werden Über- bzw. Untersättigung um bis zu 10 % im Extremfall gefunden. Typische Abweichungen von der Sättigung liegen dagegen im Bereich von 2-3 %. Sie werden durch verschiedene, z.T. gegenläufige Effekte hervorgerufen. Photosynthetisch gebildeter Sauerstoff kann zu einer erheblichen Übersättigung des Oberflächenwassers führen. Ebenso können bei hohen Windgeschwindigkeiten über das Eindringen von Gasblasen ("bubble entrainment") merkliche Übersättigungswerte erreicht werden. Die Vertiefung der "mixed layer" durch Starkwindereignisse oder winterliche Abkühlung mischt an O<sub>2</sub> verarmtes Wasser von unterhalb der "mixed layer" in diese ein und führt zu erniedrigten Werten. Da Vorzeichen und Größe einer möglichen Abweichung von 100 % Sättigung zum Zeitpunkt der Bildung der tiefen Wassermassen weder bekannt sind noch sicher abgeschätzt werden können, wurde in den veröffentlichten Arbeiten durchweg mit 100 % Sättigung gerechnet.

Der Einfluß von 100 % Sättigung abweichender "preformed" O<sub>2</sub>-Werte kann aufgrund einer einfachen Überschlagsrechnung abgeschätzt werden. Bei einer realistischen mittleren Abweichung von 2 % ergeben sich für typische O<sub>2</sub>-Sättigungskonzentrationen von etwa 300 µmol/kg um 6 µmol/kg

geänderte Referenzwerte, die sich entsprechend in einem Fehler der AOU von 6  $\mu\text{mol/kg}$  niederschlagen. Bei einem AOU-Faktor von ca. -0.8 liegt der hieraus resultierende Fehler in der Berechnung der historischen  $C_T^0$ -Werte bei etwa 5  $\mu\text{mol/kg}$ . Da bei der Quantifizierung des anthropogenen Signals die berechneten  $\Delta C_T^0$ -Werte direkt miteinander verglichen werden (z.B. relativ zu einem Tiefenwasser-Fixpunkt), wird dieser Fehler näherungsweise eliminiert.

## 2.4 Berechnung des Redfield-Verhältnisses entlang Isopyknen im Nordatlantik

Die Kenntnis des Redfield-Verhältnisses ist eine wichtige Voraussetzung zur Anwendung verschiedener Konzepte der chemischen Ozeanographie. Die der Theorie nach konservativen Größen "NO" und "PO" (BROECKER 1974), aber auch das obige Konzept der "preformed"  $C_T$ -Werte sind wichtige Beispiele für die Anwendung des Redfield-Verhältnisses.

Um der Wichtigkeit des Redfield-Verhältnisses gerecht zu werden, soll in Anlehnung an komplementäre Konzepte von TAKAHASHI *et al.* (1985) und MINSTER und BOULAHIDID (1987) versucht werden, aus den gewonnenen Daten gültige Redfield-Verhältnisse zu berechnen (vgl. Kapitel 4.7). Die Verfahrensweise beruht z.T. auf Ansätzen, die im Kapitel 2.3 bereits ausführlicher diskutiert wurden. Die Konzepte seien daher im folgenden etwas knapper skizziert.

Grundlage ist zunächst die Berechnung der Tiefenlage der Isopyknen ( $\sigma_\theta = 27.00$  und  $27.20$ ). Tieferer Horizonte ( $\sigma_\theta > 27.20$ ) werden nicht berücksichtigt, da der Einfluß des Mittelmeerwassers (MOW,  $\sigma_\theta$  ca. 27.5) als dritter (oder höherer) Mischungskomponente keine linearen Korrelationen Nährstoff- $O_2$  zuläßt. Zudem wirkt sich im Tiefenwasser (NADW, AABW) der geringe  $O_2$ -Gradient in einer Abnahme der Genauigkeit der zu bestimmenden Elementverhältnisse aus. Für alle Isopyknetiefen werden Werte für  $\theta$ , Salzgehalt,  $O_2$ ,  $NO_3$ ,  $PO_4$ ,  $C_T$  und  $A_T$  durch Interpolation aus den Daten der benachbarten Wasserproben berechnet.

Nach TAKAHASHI *et al.* (1985) läßt sich zwischen  $\theta$  und der  $O_2$ -Konzentration eine lineare Beziehung vom Typ  $\theta = a \cdot O_2 + b$  aufstellen. Aus dem Schnittpunkt dieser Ausgleichsgeraden mit der  $O_2$ -Sättigungskurve ergeben sich die gesuchten "preformed"-Werte (Index  $^0$ ) für  $\theta^0$  und  $O_2^0$ , die als Ausgangswerte am Ort des Schnittpunkts der betreffenden Isopykne mit der Meeresoberfläche betrachtet werden können. Alle Nährstoffkonzentrationen werden in der weiteren Betrachtung auf die  $O_2$ -Konzentration bezogen, da sich für  $O_2$  der "preformed"-Wert mit der größten Sicherheit bestimmen läßt.



Die interpolierten Isopyknendaten für  $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $C_T$  und  $A_T$  werden jeweils gegen die  $\text{O}_2$ -Konzentration geplottet. Es ergeben sich im Nordatlantik angenähert lineare Beziehungen, mit deren Hilfe sich durch Einsetzen von  $\text{O}_2^0$  die jeweiligen "preformed"-Werte berechnen lassen. Die Tatsache, daß durchweg derartige Korrelationen bestehen, kann in erster Näherung so interpretiert werden, daß entlang der beiden Isopyknen in der Tat im wesentlichen eine binäre Mischung zweier Wassermassen vorliegt (vgl. auch KAWASE und SARMIENTO 1985), deren eine im Bereich des Europäischen Nordmeeres liegt. Für dieses Endglied ("end member") können aus der Datenbasis dieser Arbeit "preformed"-Werte berechnet werden. Die zweite Komponente ist im Bereich des Südatlantiks zu suchen, wo die beiden Isopyknen ebenfalls an die Oberfläche treten (bei ca.  $50^\circ\text{S}$ ).

TAKAHASHI *et al.* (1985) konnten zeigen, daß durch eine einfache Korrektur die Artefakte der binären Mischung eliminiert werden können. Als konservativer Tracer wurde die potentielle Temperatur verwendet, mit deren Hilfe das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten bestimmt werden kann (50):

$$f_s = \frac{(\Theta_n^0 - \Theta)}{(\Theta_n^0 - \Theta_s^0)} \quad (50)$$

$$\begin{aligned} f_s &= \text{Anteil der südlichen Komponente} \\ \Theta_s^0 &= \text{"preformed"}-\Theta \text{ der südlichen Komponente} \\ \Theta_n^0 &= \text{"preformed"}-\Theta \text{ der nördlichen Komponente} \end{aligned}$$

Für jede Probe läßt sich über die auf diese Weise berechneten Mischungsanteile und basierend auf den "preformed"-Werten der beiden Mischungskomponenten ein individueller "preformed"-Wert bestimmen (51):

$$C^0 = f_n \cdot C_n^0 + f_s \cdot C_s^0 \quad (51)$$

$$\begin{aligned} C^0 &= \text{"preformed"}\text{-Konzentration } (C = \text{PO}_4, \text{NO}_3, C_T, A_T) \\ C_s^0 &= \text{"preformed"}\text{-Konzentration der südlichen Komponente} \\ C_n^0 &= \text{"preformed"}\text{-Konzentration der nördlichen Komponente} \\ f_n &= \text{Anteil der nördlichen Komponente} \end{aligned}$$

Für  $\Theta_n^0$  und  $C_n^0$  in den Gleichungen (50, 51) wurden die aus den Korrelationen Nährstoff- $\text{O}_2$  gewonnenen "preformed"-Werte eingesetzt. Für die vorliegende Berechnung entstammen die entsprechenden Werte für  $\Theta_s^0$  und  $C_s^0$  der südlichen Mischungskomponente der Arbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985). Die Autoren konnten zeigen, daß die entlang einer Vermischungslinie gewonnenen Korrelationen von Nährstoffen vs.  $\text{O}_2$  einen erheblichen Anteil an Mischungseffekten beinhalten. Die direkte Bestimmung der Redfield-Verhältnisse aus den unkorrigierten Korrelationen führt demzufolge zu erheblichen Fehlern. Der abschließende Schritt auf dem Weg zum Redfield-Verhältnis ist die Berechnung der Differenzen zwischen gemessener und berechneter "preformed"-Konzentration einer jeden Probe (52):

$$\Delta C = C - C^0 = AOU^*, APP, ANP, AAP \quad (52)$$

$C$	=	gemessene Konzentration ( $C = PO_4, NO_3, C_T, A_T$ )
$AOU^*$	=	scheinbare Sauerstoff-Produktion ("apparent oxygen production")
$APP$	=	scheinbare Phosphat-Produktion ("apparent phosphate production")
$ANP$	=	scheinbare Nitrat-Produktion ("apparent nitrate production")
$AAP$	=	scheinbare Alkalinitäts-Produktion ("apparent alkalinity production")

Hinter dem  $\Delta C$  verbirgt sich die scheinbare *in-situ* Produktion ( $AOU^*, APP, ANP, AAP$ ) der betreffenden chemischen Spezies. Es sei angemerkt, daß die Berechnung der  $AOU^*$  nach diesem Konzept von der üblichen, in Kapitel 2.3 diskutierten Berechnung abweicht. Sie wird daher mit dem Index \* versehen. Im Falle des Kohlenstoffs ist die Situation etwas komplizierter. Die Korrelation mit dem  $O_2$  enthält neben der Bildung von  $CO_2$  durch Respirationsvorgänge auch die Lösung von Kalk und den Eintrag von anthropogenem  $CO_2$ . Wie im Kapitel 2.3 erörtert wurde, kann die Produktion von Kohlenstoff aus POM ( $ACP$ ) wie folgt berechnet werden (53). Dieser Wert für  $ACP$  enthält jedoch keinerlei Korrektur für den kontaminierenden Effekt des anthropogenen Signals.

$$ACP = C_T - C_T^0 - \frac{AAP + ANP}{2} \quad (53)$$

$ACP$  = scheinbare Kohlenstoff-Produktion ("apparent carbon production")

Aus den Verhältnissen  $AOU/APP$ ,  $AOU/ANP$  und  $AOU/ACP$  kann das gesuchte Redfield-Verhältnis berechnet werden. Die Ergebnisse der Arbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985) für den Nordatlantik sind bereits im Zusammenhang mit der Diskussion des Konzepts der "preformed"  $C_T$ -Werte dargestellt worden (Kap. 2.3).

MINSTER und BOULAHIDID (1987) verfolgten eine komplementäre Herangehensweise an die GEOSECS- und TTO-Datenbasis. Auf vier Isopyknenflächen ( $\sigma_\theta = 27.0, 27.2, 27.4$  und  $27.8$ ) werden die Daten regional ausgewertet. Der Nordatlantik stellt hierbei eine eigene Region dar. Über die Auftragung der theoretisch konservativen Größe " $NO$ " ( $= 9[NO_3] - AOU$ ) gegen den Salzgehalt wird die Gültigkeit der Annahme binärer Mischungsverhältnisse beurteilt. Aus dem Datensatz werden zwei (im Falle ternärer Mischungen drei) Stationen als Endglieder ("end members") identifiziert. Die " $NO$ "-Werte der betreffenden Proben liegen jeweils am Ende (an den Ecken) der Mischungslinie (des Mischungsdreiecks). Es wird zudem verifiziert, daß die Proben an den Rändern der beprobten Region liegen, somit auch geographisch als Endglieder einer Vermischung gelten können. Aus dem Satz folgender vier Gleichungen werden unter Verwendung der betreffenden Daten der Endglieder die gesuchten Werte für  $\alpha$ ,  $\Delta AOU$ ,  $\Delta N$  und  $\Delta P$  berechnet (54-57):

$$\Theta_{\text{obs}} = \alpha \Theta_1 + (1-\alpha) \cdot \Theta_2 \quad (54)$$

$$AOU_{\text{obs}} = \alpha AOU_1 + (1-\alpha) \cdot AOU_2 + \Delta AOU \quad (55)$$

$$N_{\text{obs}} = \alpha N_1 + (1-\alpha) \cdot N_2 + \Delta N \quad (56)$$

$$P_{\text{obs}} = \alpha P_1 + (1-\alpha) \cdot P_2 + \Delta P \quad (57)$$

$$X_{\text{obs}} = \text{Meßwert von } X (X = \Theta, AOU, NO_3, PO_4)$$

$$X_{1,2} = X\text{-Wert des Mischungsendgliedes 1 bzw. 2}$$

$$\alpha = \text{Mischungsanteil des Mischungsendgliedes 1}$$

Durch die Auftragung von  $\Delta AOU$ ,  $\Delta N$  und  $\Delta P$  gegeneinander können die Redfield-Verhältnisse direkt aus den Steigungen der Regressionsgeraden entnommen werden.

Ein Vergleich der mit beiden Methoden aus dem vorliegenden Datensatz gewonnenen Ergebnisse soll Rückschlüsse auf die Konsistenz der beiden Ansätze zulassen.

### 3. Material und Methoden

#### 3.1 Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks ( $p\text{CO}_2$ )

##### 3.1.1 Prinzipielle Verfahren zur Bestimmung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks

Der  $p\text{CO}_2$  von Meerwasser ist - wie bereits beschrieben - gewissermaßen eine virtuelle Größe, da der Partialdruck eines Gases lediglich für die Gasphase definiert ist. Hinter diesem etwas nachlässig formulierten Parameter verbirgt sich daher der  $p\text{CO}_2$  einer Gasphase, die sich mit einer Meerwasserprobe im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Bestimmung des  $p\text{CO}_2$  in Meerwasser beruht dementsprechend im ersten Schritt auf der Equilibrierung eines Trärgases mit dem Meerwasser. In einem zweiten Schritt wird die CO<sub>2</sub>-Konzentration des equilibrierten Trärgases bestimmt. Aus dem gemessenen CO<sub>2</sub>-Molenbruch kann der Partialdruck berechnet werden. Die international eingesetzten  $p\text{CO}_2$ -Analysesysteme lassen sich sowohl hinsichtlich der verwendeten Equilibratoren als auch der CO<sub>2</sub>-Messung in verschiedene Gruppen einteilen.

Bei den Equilibratoren sind grundsätzlich drei Bauformen verwirklicht (vgl. Abb. 5):

- a) Duschen-Typ
- b) Fritten-Typ
- c) Laminarfluß-Typ

Da während der Equilibration ein mehr oder weniger starker Gasaustausch von CO<sub>2</sub> über die Phasengrenze flüssig-gasförmig erfolgen muß, beschleunigt eine möglichst große Phasen-Grenzfläche die Gleichgewichtseinstellung. Beim Duschen-Typ wird dieses durch die Dispersion feiner Wassertropfen in der Gasphase erreicht (KEELING *et al.* 1965, KELLEY 1970, WEISS 1981, INOUE *et al.* 1987, ROBERTSON *et al.* 1993, GOYET *et al.* 1994). Der Fritten-Typ beschreitet den entgegengesetzten Weg. Hier wird der Trärgasstrom durch eine Fritte in Form kleiner Gasblasen dispers in die Wasserphase eingebracht (TAKAHASHI 1961, SCHNEIDER *et al.* 1992, KIMOTO und HARASHIMA 1993, OHTAKI *et al.* 1993). Auch die Vereinigung dieser beiden Konstruktionsprinzipien in einem Equilibратор ist in der Literatur beschrieben (COPIN-MONTEGUT 1985). Der Laminarfluß-Typ erzeugt keine gekrümmten Phasengrenzen, wie sie bei Gasblasen bzw. Tropfen auftreten, sondern führt die beiden Phasen im laminaren Gegenstrom aneinander vorbei (POISSON *et al.* 1993).

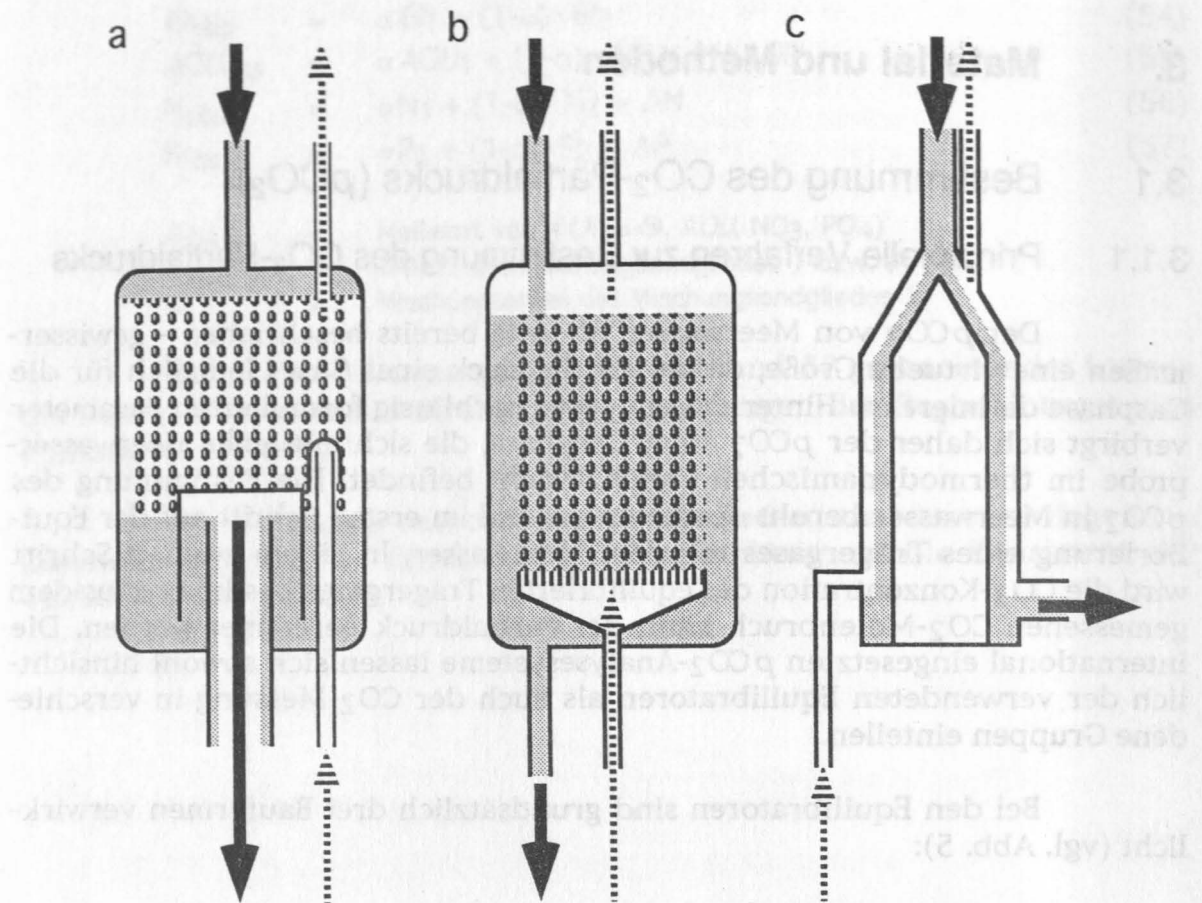


Abb. 5 Schematische Darstellung der drei wichtigsten Bauformen von Equilibratoren: a) Duschen-Typ, b) Fritten-Typ, c) Laminarfluß-Typ (schwarze Pfeile: Wasserstrom, durchbrochene Pfeile: Gasstrom).

Neben dem Equilibrierungsprinzip sind weitere grundsätzliche Unterscheidungskriterien anwendbar. Je nach Verwendung des Equilibrators zur kontinuierlichen Messung des Oberflächen- $p\text{CO}_2$  oder zur  $p\text{CO}_2$ -Messung diskreter Proben wird in einem offenen Durchflußsystem oder einem geschlossenen System gearbeitet.

Beim offenen Durchflußsystem wird ein kontinuierlicher Strom von Meerwasser durch den Equilibrator geführt. Das Trägergas wird entweder durch eine geschlossene Analyseschleife rezirkulierend oder im "Einwegverfahren" durch die Gleichgewichtszelle geführt. Der Vorteil des rezirkulierenden Prinzips liegt auf der Hand. Hier ist das Trägergas nach wenigen Durchgängen durch den Equilibrator im Gleichgewicht, so daß lediglich bei Änderung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$  ein Netto-Gasaustausch von  $\text{CO}_2$  erfolgen muß.

Beim "Einwegverfahren" kann zum Erreichen günstiger Zeitkonstanten für die Gleichgewichtseinstellung ein bereits vorequibriertes Trägergas simuliert werden. In einem neueren japanischen System wird zu diesem Zweck

aufgrund des gemessenen Meerwasser- $p\text{CO}_2$  mit Hilfe eines Trägergas-Generators aus vorgelegten Standardgasen sekundenschnell ein Trägergas mit praktisch identischem  $p\text{CO}_2$  generiert (KIMOTO, pers. Mitt.). Ein vollkommen anderes Konzept beruht darauf, daß mehrere  $\text{CO}_2$ -Standardgase mit einem Bereich von  $\text{CO}_2$ -Gehalten, der den zu erwartenden Meerwasser- $p\text{CO}_2$  umspannt, durch den Equilibrator geführt werden. Im  $\text{CO}_2$ -Analysator wird die Veränderung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes des Standardgases verfolgt. Sie bildet sich in Form eines Peaks ab, dessen Basislinie der ursprünglichen Standardkonzentration entspricht. Je nach verwendeter  $\text{CO}_2$ -Konzentration entstehen positive oder negative Peaks unterschiedlicher Höhe. Aus der graphischen Auftragung der Peakhöhe gegen den  $\text{CO}_2$ -Gehalt der eingesetzten Standardgase wird der gesuchte  $\text{CO}_2$ -Partialdruck im Schnittpunkt der sich ergebenden Geraden mit der Abszisse (Peakhöhe = 0) gefunden (OHTAKI et al. 1993).

Das geschlossene Prinzip findet nur bei Systemen zur Messung diskreter  $p\text{CO}_2$ -Proben Anwendung, bei denen das zur Verfügung stehende Probenvolumen in der Regel gering ist. Ein konstantes Probenvolumen wird dabei mit einem konstanten rezirkulierenden Gasvolumen equilibriert. Auf die Verfahren zur Bestimmung diskreter Proben soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die Messung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes erfolgt in praktisch allen  $p\text{CO}_2$ -Systemen entweder mit Hilfe von nicht-dispergierenden Infrarot-Analysatoren (NDIR) oder gaschromatographisch (GC).

**NDIR** - Moleküle, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, können durch Absorption von Infrarotstrahlung zu Molekülschwingungen angeregt werden. Hierbei sind lediglich diejenigen Schwingungen IR-aktiv, bei denen sich das Dipolmoment ändert (Übergangsdipolmoment  $\mu_{EA} \neq 0$ ). Im Falle des symmetrischen, gestreckten  $\text{CO}_2$ -Moleküls sind bis auf die symmetrische Streckschwingung ( $\nu_1$ ) alle vier Normalschwingungen aus diesem Grunde IR-aktiv (ATKINS 1988). Bei der Messung nutzt man die Absorption von IR-Strahlung durch  $\text{CO}_2$  in der Gasphase entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz (58). In einer Durchflußküvette kann der Gasstrom mit nicht monochromatisierter Infrarotstrahlung wechselwirken. Die Intensität der durchgehenden, also nicht absorbierten Strahlung hängt dabei von der Konzentration  $[c]$  der absorbierenden Substanz und ihrem molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  sowie der Länge  $l$  der Küvette ab. Die durchgehende Strahlung wird detektiert und mit dem Referenzkanal verglichen. Das Meßprinzip arbeitet kontinuierlich.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (58)$$

- $I_0$  = Intensität der Einstrahlung
- $I$  = Intensität der austretenden Strahlung
- $\varepsilon$  = molarer Extinktionskoeffizient
- $[c]$  = Konzentration der absorbierenden Substanz  $c$
- $l$  = Länge der Küvette

GC - Zur gaschromatographischen Bestimmung muß das in einem bekannten Probenvolumen enthaltene Kohlendioxid durch einen Nickelkatalysator mit dem Trägergas Wasserstoff quantitativ zu Methan ( $\text{CH}_4$ ) reduziert werden. Das Gasgemisch wird gaschromatographisch getrennt und Methan mit Hilfe eines Flammen-Ionisations-Detektors (FID) detektiert (WEISS 1981). Dieses Verfahren benötigt sehr kleine Proben- und Kalibriergasvolumina und erreicht eine dem NDIR-Verfahren vergleichbare Genauigkeit. Da jedoch für jede Messung diskrete Gasvolumina entnommen und für jedes Chromatogramm eine gewisse Laufzeit einkalkuliert werden müssen, handelt es sich nur um ein quasikontinuierliches Verfahren, bei dem kaum mehr als 4 Proben/h gemessen werden können.

### 3.1.2 Entwicklung eines Analysesystems zur Bestimmung des $\text{CO}_2$ -Partialdrucks

#### 3.1.2.1 Auswahl des Verfahrens zur Bestimmung des $\text{CO}_2$ -Partialdrucks

Die bei der Entwicklung des  $p\text{CO}_2$ -Systems getroffenen prinzipiellen Entscheidungen sollen im folgenden kurz dargestellt und begründet werden.

*Equilibrator* - Um die Vorzüge unterschiedlicher Bauarten zu vereinen, wurde ein Equilibrator entwickelt, der als eine Kombination von Fritten-Typ und Laminar-Typ bezeichnet werden kann. Kernstück ist eine Gleichgewichtszelle vom Fritten-Typ, auf die eine Glaskolonne aufgesetzt ist, durch die der Meerwasserfluß kaskadenartig (Vigreux-Kolonne, 1. Version) bzw. laminar (glatte Kolonne, endgültige Version) herunterläuft. Der Equilibrator ist durch eine Verbindungsleitung mit einem zur Atmosphäre offenen Reinluftvolumen verbunden und steht auf diese Weise stets unter Atmosphärendruck. Der Meerwasserstrom wird kontinuierlich durch den Equilibrator geleitet, während ein konstantes Luftvolumen nach dem Gegenstromprinzip durch das System rezirkuliert.

*$\text{CO}_2$ -Messung* - Die Messung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes erfolgt mit einem NDIR-Gasanalysator. Eine Trocknung des Meßgases ist nicht nötig, da in einem zweiten Kanal des NDIR-Gasanalysators der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt gemessen und die  $\text{CO}_2$ -Messung über geeignete Beziehungen korrigiert wird. Das Infrarotverfahren wurde aufgrund der guten Empfindlichkeit, der hervorragenden Seegängigkeit (sehr geringe Vibrationsempfindlichkeit), der kontinuierlichen Meßweise und nicht zuletzt der kompakten Gerätebauweise bevorzugt. Ein entscheidender Vorteil des ausgewählten NDIR-Systems liegt zudem in der Tatsache, daß der rezirkulierende Gasstrom keiner Trocknung bedarf, sondern wasserdampfgesättigt und damit unverändert gemessen werden kann.

NDIR-gestützte Systeme, bei denen eine Trocknung vorgenommen werden muß (SCHNEIDER *et al.* 1992, POISSON *et al.* 1993), weisen den



Nachteil auf, daß während der kurzen Passage des Luftstromes durch den Equilibrator kontinuierlich erhebliche Mengen an Wasser an der Phasengrenze verdampfen. Durch die hohe Verdampfungsenthalpie von Wasser wird der flüssigen Phase im Bereich der Grenzfläche ständig eine Wärmemenge entzogen, die potentiell zu einer lokalen Temperaturveränderung führt. Dieser Effekt ist durchaus mit dem "Skin-Effekt" an der Meeresoberfläche zu vergleichen, wo durch die aus dem Wasser tretende langwellige Strahlung Wärmeverluste in den oberen Mikrometern der Wasserphase auftreten. Letztere sind der Grund für eine um einige Zehntel Grad reduzierte Temperatur in der Oberflächenschicht. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des  $p\text{CO}_2$  (etwa 4 %/°C) hat die Verdampfung von Wasser möglicherweise einen vergleichbaren Einfluß auf den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck wie er für den "Skin-Effekt" beschrieben wurde (ROBERTSON und WATSON 1992).

### 3.1.2.2 Bauweise und Funktionsprinzip des $p\text{CO}_2$ -Systemes

*Equilibrator* - Die Bauweise des Equilibrators ist in Abb. 6 schematisch dargestellt. Als Werkstoff wurde DURAN®-Glas verwendet, da dieses gasdicht, transparent, inert und gut zu reinigen ist. Kernstück ist ein Planflanschtopf mit Silikondichtring, unten angesetztem Glasschliff und einem Deckel mit 4 Glasschliffen. Im zentralen Deckelschliff wird eine zur Reduzierung des Wärmeflusses mit evakuiertem Mantel versehene Glaskolonne aufgesetzt, an deren Kopf sich der Meerwassereinlaß sowie der Probengasauslaß befinden. Die drei anderen Glasschliffe dienen der Aufnahme von Pt-100-Temperaturfühler, pH-Glaselektrode und Verbindungsleitung zum Gasballastgefäß. Am Fuß der Glaszelle führen zwei konzentrische Glasrohre nach außen. Das innere Glasrohr mündet innerhalb der Zelle in eine grobe Glasfritte von 8 cm Durchmesser, während es auf der anderen Seite zum Anschluß an die Gaszirkulation aus dem Equilibrator herausgeführt ist. Das äußere Rohr wird über eine seitliche Verschraubung mit flexibler PTFE-Verbindung auf ein Glasschenkelrohr geführt. Dieses Überlaufrohr bestimmt den Wasserstand während des Equilibratorbetriebes. Sämtliche Glasschliffe sind durch PTFE-Manschetten abgedichtet.

Während des Betriebs des Equilibrators wird am Kopf der Kolonne ein automatisch geregelter Meerwasserfluß von typischerweise 1.8-2.0 L/min (einstellbar zwischen 0.2 und 2 L/min) eingeleitet, der über die Wände der Glaskolonne herabläuft. Im Flanschtopf sammelt sich das Wasser bis zu einer Höhe, die durch die Schenkellänge des Überlaufrohres bestimmt wird. Das ablaufende Wasser wird durch ein Überlaufgefäß geleitet, dessen Zweck die Vortemperierung des zirkulierenden Gases ist. Letzteres wird am Fuße des Equilibrators von einer Gaspumpe mit einem Fluß von ca. 1.2 L/min eingeleitet und durch die grobe Glasfritte in dem Wasservolumen fein verteilt. Es steigt dann durch den Gasraum zum Kopf der Kolonne, wo es abgepumpt wird.



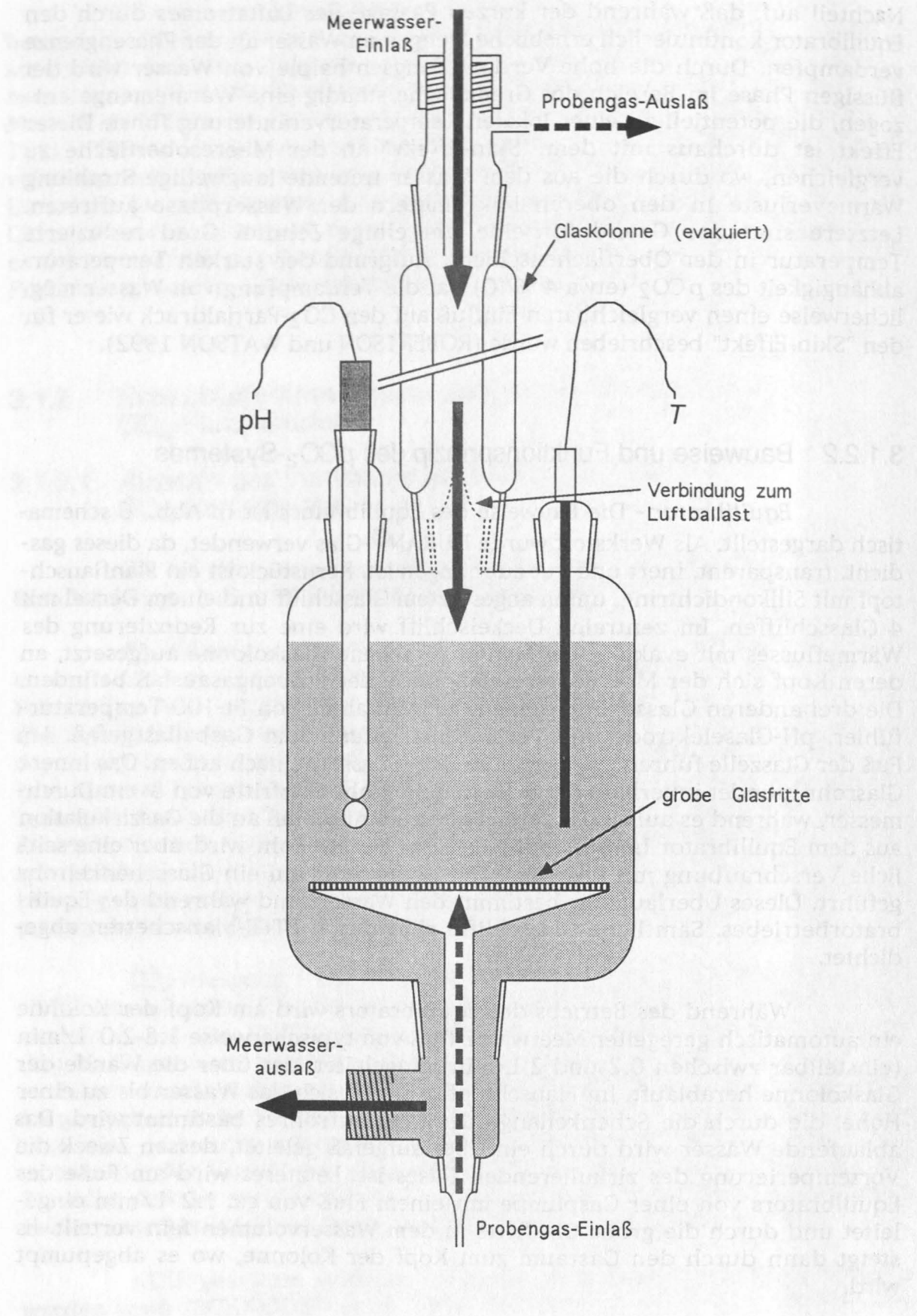


Abb. 6 Schematische Darstellung des Equilibrators.

Temperatur und pH-Wert des Wassers werden ständig überwacht und aufgezeichnet. Der Gasballastbehälter wird kontinuierlich mit "sauberer" Außenluft gespült, die kontaminationsfrei über eine Gasleitung vom Peildeck des Schiffes herangeführt wird. Da während des Betriebes identische Luftvolumina in den Equilibrator eingeleitet bzw. aus ihm abgepumpt werden, bleibt er über die Verbindung zum Gasballast ohne merklichen Gasaustausch bei Atmosphärendruck.

**NDIR-Gasanalysator** - Das verwendete Gerät (LI-6262, LI-COR Inc., Lincoln/NE, U.S.A.) mißt im Absolutmodus gegen ein CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-freies Referenzgas. Sowohl Referenz- als auch Probenkanal sind mit Doppeldetektoren für die Messung von CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehalt des durchströmenden Gases ausgestattet. Die eingestrahlte Breitband-Infrarotstrahlung wird nach dem Durchlaufen der optischen Meßstrecke unmittelbar vor den Detektoren (Blei-selenid-Festphasendetektor) durch die betreffenden Filter monochromatisiert (CO<sub>2</sub>: 4.26  $\mu$ m mit 15 nm Bandbreite, H<sub>2</sub>O: 2.59  $\mu$ m mit 50 nm Bandbreite). Druck und Temperatur in der Probenküvette werden durch einen internen Temperaturfühler bzw. einen externen Präzisions-Druckaufnehmer ständig aufgezeichnet und gehen in die Korrektur der Meßwerte ein. Der störende Einfluß von Wasserdampf auf die Bestimmung von CO<sub>2</sub> kann rechnerisch durch interne Softwarefunktionen (s.u.) kompensiert werden. Die Beeinflussung der CO<sub>2</sub>-Messung durch Wasserdampf beruht dabei prinzipiell auf drei unterschiedlichen Effekten:

- 1) Absorption von IR-Strahlung durch Wasserdampf im Bereich der CO<sub>2</sub>-Bande
- 2) Verdünnung der Gasphase durch Wasserdampf
- 3) Bandenverbreiterung durch zwischenmolekulare Stöße

1) Die Absorption von Fremdgasen im interessierenden IR-Bandenbereich des CO<sub>2</sub> wurde durch geeignete Wahl von Filtern mit geringer Bandbreite auf ein zu vernachlässigendes Maß reduziert.

2) In einem Multikomponentengemisch sind bei gegebenem Gesamtdruck die Partialdrücke der einzelnen Komponenten nicht unabhängig voneinander. Sobald der Anteil einer Komponente erhöht wird, verringern sich die Partialdrücke aller anderen Komponenten entsprechend. Dieser Effekt kommt besonders stark zum Tragen, wenn das wasserdampfgesättigte Meßgas gegen ein CO<sub>2</sub>-freies und trockenes Referenzgas gemessen wird. Die Verdünnung des Meßgases durch die zusätzliche Komponente Wasserdampf kann aufgrund des gleichzeitig gemessenen H<sub>2</sub>O-Molenbruchs über Gleichung (59) auf den H<sub>2</sub>O-Molenbruch des Referenzkanals korrigiert werden (LI-COR 1991):

$$x_{\text{CO}_2}^{\text{wr}} = x_{\text{CO}_2}^{\text{ws}} \cdot \frac{\left(1 - \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{wr}}}{1000}\right)}{\left(1 - \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ws}}}{1000}\right)} \quad (59)$$

- $x_{\text{CO}_2}^{\text{wr}}$  = gesuchter  $\text{CO}_2$ -Molenbruch bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbruch im Referenzkanal  
 $x_{\text{CO}_2}^{\text{ws}}$  = gemessener  $\text{CO}_2$ -Molenbruch bei  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbruch im Probenkanal  
 $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{wr}}$  = gemessener  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbruch im Referenzkanal [mmol/mol]  
 $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ws}}$  = gemessener  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbruch im Probenkanal [mmol/mol]

Durch die chemische Trocknung des Referenzgases ( $w_{\text{ref}} = 0$ ) vereinfacht sich die Wasserdampfkorrektur zu (60):

$$x_{\text{CO}_2}^{\text{trocken}} = x_{\text{CO}_2}^{\text{ws}} \cdot \left( \frac{1}{1 - \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ws}}}{1000}} \right) \quad (60)$$

3) Die Korrektur der Bandenverbreiterung durch Stöße mit Fremdgasen ist etwas komplizierter zu handhaben. Generell ist aufgrund der quantenmechanischen Beziehungen bei Zunahme zwischenmolekularer Stöße die Verbreiterung von IR-Banden zu beobachten. So ist ganz allgemein die Energieunschärfe eines Überganges  $\delta E$  von der Lebensdauer des angeregten Zustands abhängig (61, ATKINS 1988):

$$\delta E \approx \frac{h}{2\pi \cdot \tau} \quad (61)$$

- $\delta E$  = Energieunschärfe eines Übergangs  
 $h$  = Planck'sches Wirkungsquantum  
 $\tau$  = Lebensdauer des angeregten Zustands

Dementsprechend vergrößert sich die Energieunschärfe (= Bandenbreite) eines Übergangs bei Abnahme der Lebensdauer des angeregten Zustandes. Die Zunahme intermolekularer Stöße bei höherem Druck führt zu einer solchen Verringerung der Lebensdauer. Die Bandenbreite eines Übergangs nimmt daher ganz allgemein mit dem Druck zu. Gleichzeitig ist jedoch zu beobachten, daß die Verkürzung der Lebensdauer von dem Stoßpartner abhängig ist. Qualitativ gilt: Je ähnlicher sich zwei Moleküle sind, desto größer ist die Stoß-Verbreiterung. Mathematisch begegnet man dieser stoffspezifischen Wirkungsweise durch Einführung eines individuellen Wichtungsfaktors  $a_i$  ("foreign gas broadening coefficient") relativ zu  $\text{N}_2$  ( $a_{\text{N}_2} = 1$ ). Statt des Gesamtdrucks wird über die Wichtungsfaktoren der "effektive" Druck definiert (62):



$$p_e = \sum_i a_i p_i \quad (62)$$

$$\begin{aligned} p_e &= \text{effektiver Druck} \\ a_i &= \text{Wichtungsfaktor der Komponente } i \\ p_i &= \text{Partialdruck der Komponente } i \end{aligned}$$

In der folgenden Diskussion soll feuchte Luft der Einfachheit halber als eine Mischung aus trockenen Gasen mit dem Gesamt-Molenbruch  $x_g$  und Wasserdampf mit dem Molenbruch  $x_w$  betrachtet werden. Es gelten also die folgenden Beziehungen (63, 64):

$$p_{\text{ges}} = p_g + p_w \quad (63)$$

$$1 = x_g + x_w \quad (64)$$

$$\begin{aligned} p_{\text{ges}} &= \text{Gesamtdruck} \\ p_g &= \text{Partialdruck der trockenen Gase} \\ p_w &= \text{Wasserdampf-Partialdruck} \\ x_g &= \text{Molenbruch der trockenen Gase} \\ x_w &= \text{Molenbruch von Wasser} \end{aligned}$$

Der effektive Druck ergibt sich durch Anwendung der Wichtungsfaktoren dementsprechend zu (65, 66):

$$p_e = a_g p_g + a_w p_w \quad (65)$$

$$= p_{\text{ges}} (a_g x_g + a_w x_w) \quad (66)$$

$$\begin{aligned} a_g &= \text{Wichtungsfaktor der trockenen Gase} \\ a_w &= \text{Wichtungsfaktor von Wasser} \end{aligned}$$

Der ebenfalls variable Gehalt von  $\text{CO}_2$  geht theoretisch analog dem Wassergehalt in die Berechnung des effektiven Drucks ein ( $a_{\text{CO}_2} = 1.30$ ). Da der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck jedoch nur im Bereich einiger hundert ppmv liegt, kann der Beitrag des  $\text{CO}_2$  im Rahmen dieser Betrachtung vernachlässigt werden. Die Kalibrierung des verwendeten NDIR-Geräts wird mit variablen Wasserdampf- und  $\text{CO}_2$ -Partialdrücken in natürlicher Luft vorgenommen. Der Wichtungsfaktor der trockenen Gase wird damit zu:  $a_g = 1$ . Durch Einsetzen in Gleichung (66) erhält man einen Ausdruck für den effektiven Druck (67), der statt des Gesamtdrucks  $p_{\text{ges}}$  (als  $\chi(x_w) \cdot p_{\text{ges}}$ ) in die Kalibrierfunktion des Gerätes (69) eingeht (McDERMITT et al. 1993):

$$p_e = p_{\text{ges}} (1 + (a_w - 1) x_w) \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \\ a_w &= 1.57 \end{aligned} \quad (68)$$

Das NDIR-Gerät wird vorkalibriert mit einem aus 13 Eichgasen individuell ermittelten Polynom 5. Grades ausgeliefert, das der Nichtlinearität der Detektorresponse Rechnung trägt (71, 72). Da das Polynom nur für die Temperatur ( $T_0$ ) und den Druck ( $p_0$ ) während der Eichung Gültigkeit besitzt, muß eine Korrektur für die Temperatur ( $T$ ) und den Druck ( $p$ ) während der Messung eingeführt werden (69). Es konnte empirisch nachgewiesen werden, daß die Druckänderung sich linear auf das Detektorsignal [mV] auswirkt, während die Temperaturänderung eine lineare Beziehung zum  $\text{CO}_2$ -Gehalt aufweist. Der Algorithmus zur Berechnung des  $\text{CO}_2$ -Gehalts aus dem Detektorsignal, der das Polynom 5. Grades, die Druck- und Temperaturkorrektur sowie die Korrektur für die Druckverbreiterung enthält, lautet (69):

$$x_{\text{CO}_2} = x(x_w) \cdot F\left(\frac{D}{x(x_w)} \cdot \frac{p_0}{p_{\text{ges}}}\right) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (69)$$

mit

$$x(x_w) = 1 + (\alpha_w - 1) \cdot \frac{x_w}{1000} \quad (70)$$

und

$$F(y) = a_1 \cdot y + a_2 \cdot y^2 + a_3 \cdot y^3 + a_4 \cdot y^4 + a_5 \cdot y^5 \quad (71)$$

mit

$$y = \frac{D}{x(x_w)} \cdot \frac{p_0}{p_e} \quad (72)$$

$D$	=	Detektorsignal [mV]
$p_0$	=	Druck der Kalibrierung [kPa]
$p_e$	=	effektiver Druck [kPa]
$T_0$	=	Temperatur der Kalibrierung [K]
$T$	=	Temperatur der Messung [K]
$x_w$	=	Molenbruch des Wasserdampfes [mol/mol]
$a_{1-5}$	=	Koeffizienten des Kalibrierpolynoms

Im Betrieb erfolgt eine regelmäßige Kalibrierung (etwa alle 4-6 h), mit der das Polynom bezüglich Nullpunkt und Steigung angepaßt wird. Dabei wirken sich die Korrekturen vor der Durchführung obiger Berechnungen als additives Glied (Nullpunkt) bzw. Faktor (Steigung) auf das Detektorsignal [mV] aus. Das Gerät gibt die gemessenen Gehalte im hier verwendeten Betriebsmodus als Molenbruch ( $\mu\text{mol/mol}$   $\text{CO}_2$ ,  $\text{mmol/mol}$   $\text{H}_2\text{O}$ ), bezogen auf trockene Luft und einen Druck von 1 atm.

Die regelmäßige Kalibrierung erfolgt mit Hilfe dreier Kalibriergase. Der Nullpunkt ("zero") von  $\text{CO}_2$ -Kanal und  $\text{H}_2\text{O}$ -Kanal wird mit einem Nullgas eingestellt ( $\text{CO}_2$ -freie natürliche Luft, nachgereinigt mit  $\text{CO}_2$ -Bindemittel und Trocknungsmittel). Die Steigung ("span") der beiden Kanäle wird auf unterschiedlichem Wege kalibriert. Beim  $\text{CO}_2$ -Kanal erfolgt dieses mit einem Stan-

dardgas mit bekannter  $\text{CO}_2$ -Konzentration ( $\text{CO}_2$  in natürlicher Luft). Ein zweites Standardgas mit höherer  $\text{CO}_2$ -Konzentration wird stets zusätzlich zur Kontrolle der Kalibrierung gemessen.

Zum Kalibrieren der Steigung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Kanals wird bevorzugt ein spezieller Taupunktgenerator verwendet, der einem Trägergas (z.B.  $\text{CO}_2$ -freie natürliche Luft) einen definierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbruch aufprägt. Da ein solches Gerät nicht zur Verfügung stand, wurde ein anderer Weg beschritten. Da Temperatur und Luftdruck im Equilibrator kontinuierlich gemessen werden, kann unter Annahme von Wasserdampfsättigung aufgrund von Formel (37) der Wasserdampfpartialdruck und damit auch der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbruch des vom Equilibrator kommenden Gases berechnet werden. Jeweils zum Beginn einer Equilibrator-Meßphase wird der so ermittelte Wasserdampfgehalt (1-Minuten-Mittelwerte von  $T_{\text{EQ}}$  und  $p_{\text{atm}}$ ) als "Span"-Wert an das NDIR-Gerät gesendet. Ein Betrieb des auf die Weise kalibrierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Kanals mit einem LI-COR-Taupunktgenerator (während der  $p\text{CO}_2$ -Interkalibrierung an der Scripps Institution of Oceanography) zeigte eine gute Übereinstimmung.

Sämtliche Eichgase enthalten "natürliche Luft" als Matrix. Trotz der irreführenden Bezeichnung handelt es sich dabei um ein künstliches Gasgemisch, bei dem allerdings zur Nachahmung natürlicher Luft die folgenden Gasverhältnisse eingestellt werden:

Sauerstoff	21.0 Vol.-%
Argon	0.93 Vol.-% (9300 ppmv)
Stickstoff	Rest (ca. 78 Vol.-%)

Der Vorteil dieser Gasgemische liegt darin, daß bei den Kalibrierungen die Gasmatrix in Proben- (rezirkulierende Luft bzw. Außenluft) und Referenzkanal (Eichgase mit  $\text{CO}_2$  in "natürlicher Luft") möglichst ähnlich ist. Störende Effekte durch die IR-Hintergrundabsorption der Matrix, wie sie bereits im Rahmen des "WMO  $\text{CO}_2$  network" für  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Standardgasgemische beobachtet wurden (BISCHOF 1975, 1977; PEARMAN und GARRITT 1975), können so ausgeschlossen werden. BISCHOF (1975) konnte u.a. zeigen, daß bei der Messung eines  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ -Standardgases mit 321 ppmv  $\text{CO}_2$  gegen ein  $\text{CO}_2$ /Luft-Referenzgas mit identischer  $\text{CO}_2$ -Konzentration je nach verwendetem IR-Gerät Abweichungen zwischen 2 und 8 ppmv auftreten. Lediglich wenn das  $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Verhältnis in beiden Zellen identisch ist, können unverfälschte Meßwerte erhalten werden. Dieser Matrixeffekt ist auf die weiter oben im Zusammenhang mit der Korrektur der Druckverbreiterung bereits diskutierte unterschiedliche Effektivität von Fremdgasen bei der Stoßverbreiterung zurückzuführen. Das gemessene Probengas zeigt u.U. eine bezüglich der Hauptkomponenten  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  und Ar gegenüber der natürlichen Luft geringfügig veränderte Zusammensetzung, da sich diese Gase im Oberflächenwasser nicht notwendigerweise exakt im Equilibrium mit der Atmosphäre befinden. Durch die für alle drei Hauptkomponenten der Luft raschere Equilibration sind jedoch prinzipiell keine Verschiebungen der Verhältnisse im Meßgas zu erwarten.

Alle laufenden Kalibriervorgänge sind automatisiert und werden von der entwickelten Software ausgeführt (vgl. Kap. 3.1.2.4). Die verwendeten Kalibriergase (Gehalte vom Hersteller auf  $\pm 2$  % zertifiziert) wurden am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg mehrfach nachgemessen. Der absolute Fehler der so ermittelten  $\text{CO}_2$ -Gehalte liegt bei  $\pm 0.5$  ppmv (LEVIN, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, pers. Mitt.).

**Gesamtsystem** - Das gesamte Analysesystem ist in Abb. 7 schematisch dargestellt. Die Gaswege und wichtigsten Komponenten sollen im folgenden diskutiert werden. Eine Beschreibung der Typenbezeichnungen und Hersteller der verwendeten Bauteile folgt in Kapitel 3.1.2.3.

Das Meßgas wird am Kopf der Glaskolonne über ein PTFE-Filter (16) aus dem Equilibrator (24) abgepumpt. Ein Wasserwächter (19) dient als zusätzliche Schutzvorrichtung. Sobald zwischen seinen Platin-Elektroden von im Gasstrom mitgeführtem Wasser oder Schaum ein Kurzschluß hervorgerufen wird, schaltet eine Alarmschaltung augenblicklich die Zirkulationspumpe 1 ab. Es soll auf diese Weise das Eindringen von Meerwasser in den Analysen-Kreislauf verhindert werden.

Im Zustand "Equilibrator messen" wird das Meßgas über Ventil 4 durch einen Durchflußmesser/-regler (13) und ein PTFE-Partikelfilter (16) in das NDIR-Gerät (22) eingeleitet. Von dort gelangt es nach der Messung über das Multipositionsventil 5 zur Vortemperierung in das Überlaufgefäß (23), das es in Richtung Equilibrator verläßt. Der Gas-Einlaß ist durch ein Rückschlagventil (8) gesichert, um auch hier das Eindringen von Wasser in den Gaskreislauf (z.B. nach Ausfall der Zirkulationspumpe) zu verhindern.

Die Funktionsweise des Multipositionsventils 5 ist von entscheidender Bedeutung für die Automatisierung der Systemroutinen. Mit ihm kann je einer von sechs Eingängen auf den gemeinsamen Ausgang gelegt werden, während die anderen, nicht angewählten Eingänge an ihren individuellen Ausgängen liegen. Diese können entweder blockiert oder offen sein (Abb. 8).

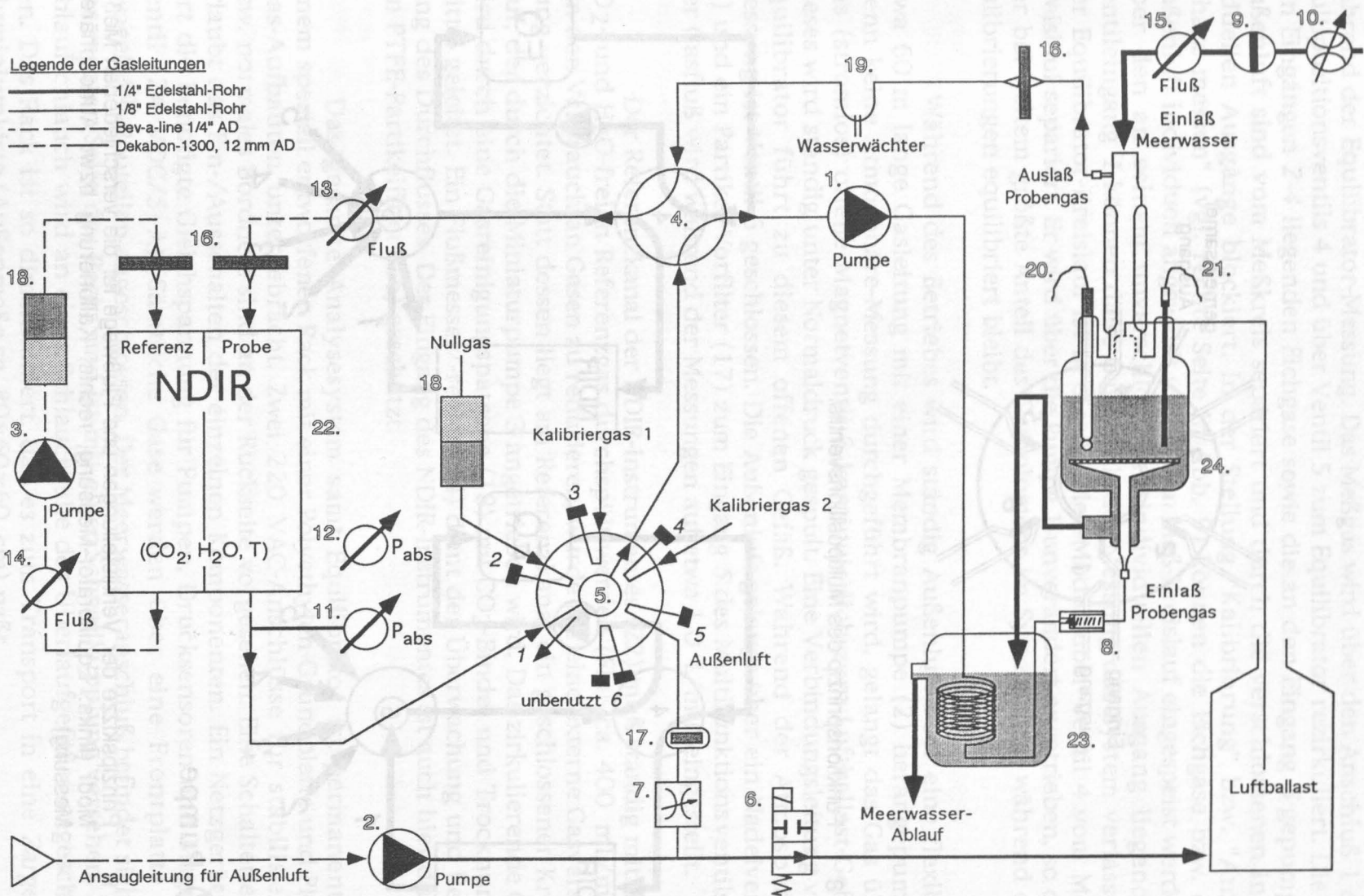


Abb. 7 Schematische Darstellung des Analysesystems zur kontinuierlichen Messung des CO<sub>2</sub>-Partialdrucks im Meerwasser.



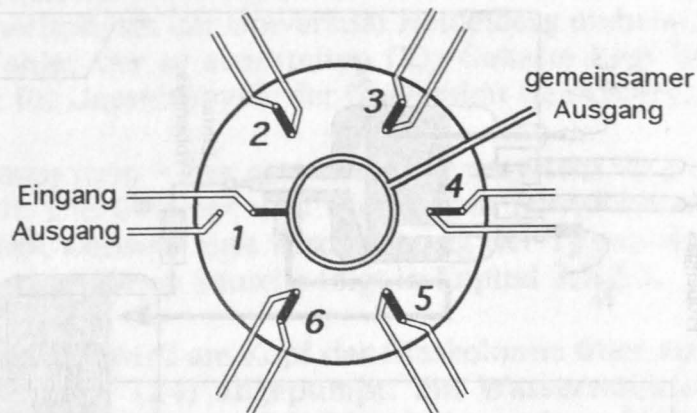


Abb. 8 Funktionsprinzip des Multipositionsventils.

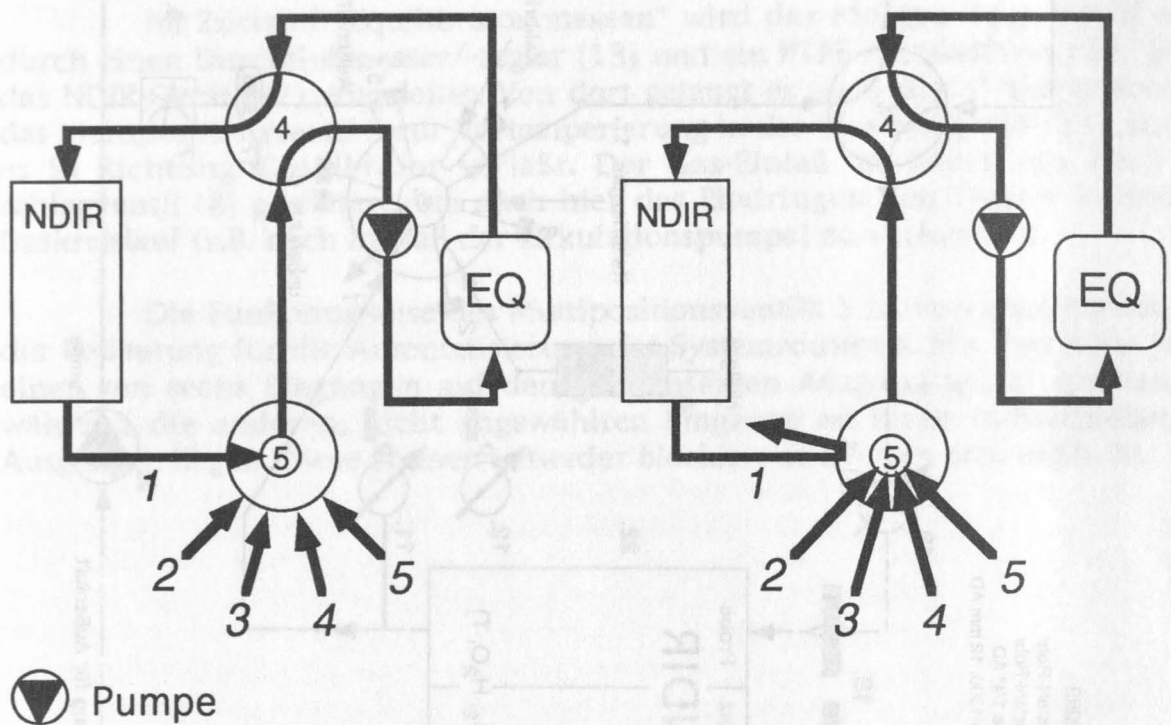


Abb. 9 Prinzipskizze der Ventilstellungen und Flußwege für die verschiedenen Meß-Modi (links: Equilibrator-Messung, rechts: Kalibrierung bzw. Atmosphären-Messung).

Die Wirkungsweise der beiden Ventile 4 und 5 für die Kalibrierung, Messung von Meerwasser- $p\text{CO}_2$  bzw. atmosphärischem  $p\text{CO}_2$  soll anhand der Abb. 9 erläutert werden. Die linke Seite der Abb. 9 zeigt die Ventilstellung

während der Equilibrator-Messung. Das Meßgas wird über den Anschluß 1 des Multipositionsventils 4 und über Ventil 5 zum Equilibrator rezirkuliert. Die an den Eingängen 2-4 liegenden Eichgase sowie die an den Eingang 5 gepumpte Außenluft sind vom Meßkreis separiert und durch die verschlossenen individuellen Ausgänge blockiert. In der Stellung "Kalibrierung" bzw. "Atmosphäre messen" (vgl. rechte Seite in Abb. 9) können die Eichgase bzw. die Außenluft individuell angewählt und in den Meß-Kreislauf eingespeist werden. Über den an seinem unverschlossenen individuellen Ausgang liegenden Ventileingang 1 können diese Gase nach der Messung das System verlassen. Der Equilibrator-Kreislauf ist in diesem Meß-Modus über Ventil 4 vom Meß-Kreislauf separiert. Er wird über die Pumpe 1 unverändert angetrieben, so daß der bei weitem größte Anteil des Gasvolumens im System auch während der Kalibrierungen equilibriert bleibt.

Während des Betriebes wird ständig Außenluft über eine flexible, etwa 60 m lange Gasleitung mit einer Membranpumpe (2) herangepumpt. Wenn keine Atmosphäre-Messung durchgeführt wird, gelangt das Gas über das (stromlos) offene Magnetventil 6 kontinuierlich zum Luftballast-Gefäß. Dieses wird ständig unter Normaldruck gespült. Eine Verbindungsleitung vom Equilibrator führt zu diesem offenen Gefäß. Während der Atmosphäre-Messung ist Ventil 6 geschlossen. Die Außenluft gelangt über ein Nadelventil (7) und ein Partikel-Vorfilter (17) zum Eingang 5 des Multifunktionsventils 5. Der Gasfluß wird während der Messungen auf etwa 1.0 L/min eingestellt.

Der Referenzkanal der NDIR-Instrumentes (22) muß ständig mit dem CO<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-freien Referenzgas durchspült werden (Fluß ca. 400 mL/min). Um den Verbrauch an Gasen zu reduzieren, wurde auf eine externe Gasversorgung verzichtet. Statt dessen liegt am Referenzkanal ein geschlossener Kreislauf, der durch die Miniaturpumpe 3 angetrieben wird. Das zirkulierende Gas wird durch eine Gasreinigungspatrone (18) mit CO<sub>2</sub>-Binde- und Trocknungsmittel geleitet. Ein Flußmesser/-regler (14) dient der Überwachung und Regelung des Durchflusses. Der Eingang des NDIR-Instrumentes ist auch hier durch ein PTFE-Partikelfilter (16) geschützt.

Das gesamte Analysesystem samt Equilibrator ist permanent in einem speziell entworfenen Rack mit einer Polyethylen-Grundplatte und Plexiglas-Aufbauten untergebracht. Zwei 220 VAC-Anschlüsse für stabilisiertes bzw. normales Bordnetz sind an der Rückseite vorgesehen. Eine Schalterleiste erlaubt das Ein-/Ausschalten der einzelnen Komponenten. Ein Netzgerät liefert die benötigte Gleichspannung für Pumpen, Drucksensoren und Magnetventil (24 VDC/5 A). Sämtliche Gase werden über eine Frontplatte mit Swagelok®-Bauteilen angeschlossen. Der Meerwasseranschluß befindet sich an der rechten Seite des Racks und ist mit einer Schnellkupplung versehen. Der Ablaufschlauch wird an einer Schlauchtülle des Überlaufgefäßes angeschlossen. Das Rack ist so dimensioniert, daß es zum Transport in eine Zarges®-Aluminiumkiste (Außenmaße ca. 80x60x60 cm) paßt.

### 3.1.2.3 Verwendete Komponenten und Bauteile

Die Nummern der hier aufgeführten Bauteile beziehen sich auf das Systemschema in Abb. 7.

- 1 Gaspumpe, Modell DC 24/80d, max. Volumenstrom = 9.0 L/min,  $\Delta p_{\max}$  = 780 mbar, Betriebsspannung regelbar 2-22 VDC, *Erich Fürgut Miniaturgaspumpen*, Aitrach/Deutschland
- 2 Gaspumpe, Modell "Air Cadet", max. Volumenstrom = 22 L/min, max. Vakuum = 600 mbar, max. Überdruck = 1000 mbar, Betriebsspannung 220 VAC, *Cole-Parmer International*, Niles, Illinois/U.S.A.
- 3 Gaspumpe, Modell DC 24/08, max. Volumenstrom = 1.6 L/min,  $\Delta p_{\max}$  = 100 mbar, Betriebsspannung 24 VDC, *Erich Fürgut Miniaturgaspumpen*, Aitrach/Deutschland
- 4 2-Positions-Ventil (4 Ein-/Ausgänge), Model E 4UWP, *VICI AG, Valco Europe*, Schenkon/Schweiz
- 5 Multipositions-Ventil (6 Positionen, 13 Ein-/Ausgänge) Modell E SF6P, *VICI AG, Valce Europe*, Schenkon/Schweiz
- 6 2-Weg-Magnetventil, 24 VDC, stromlos offen, *Neptune Research Inc.*, Maplewood, NJ/U.S.A.
- 7 Nadelventil, Modell SS-SS2A, mit kalibriertem Mikrometerkopf, Modell NY-5K-S, *NUPRO Company*, Willoughby, OH/U.S.A.
- 8 Rückschlagventil, Modell SS-2C-1/3, Öffnungsdruck = 20 mbar, *NUPRO Company*, Willoughby, OH/U.S.A.
- 9 Manuelles Kugelventil, Modell 21.442.21, *FIP GmbH*, Mülheim/Deutschland
- 10 Flußregler, 200-2000 mL Wasser/min, *Cole-Parmer International*, Niles, Illinois/U.S.A.
- 11/12 Drucksensor, Modell 270, 600-1100 mbar, *Setra Systems Inc.*, Acton, MA/U.S.A.
- 13 Gas-Durchflußmesser (Rotameter) mit Nadelventil, Modell KDG 28, 10-100 L/h, Edelstahlarmatur, *Kobold Meßring GmbH*, Hofheim/Deutschland
- 14 Gas-Durchflußmesser (Rotameter) mit Nadelventil, Modell KDG 16, 33-430 mL/min, *Kobold Meßring GmbH*, Hofheim/Deutschland
- 15 Flüssigkeits-Durchflußmesser (Schwebekörperprinzip), Modell KSM 0,15, 0.25-2.5 L/min, *Kobold Meßring GmbH*, Hofheim/Deutschland

- 16 PTFE-Membranfilter, Porenweite 1  $\mu\text{m}$ , Typ Acro 50, *Gelman Sciences*, Ann Arbor, MI/U.S.A.
- 17 Partikelfilter, Porenweite 2  $\mu\text{m}$ , Sintermetall, Typ SS-2TF-2, *NUPRO Company*, Willoughby, OH/U.S.A.
- 18 Gasreinigungspatrone, *LI-COR Inc.*, Lincoln, NE/U.S.A., mit  $\text{CO}_2$ -Adsorbens (Ascarite<sup>®</sup> II, *Fluka Feinchemikalien GmbH*, Neu-Ulm/Deutschland) und Trocknungsmittel (Magnesiumperchlorat, *Aldrich-Chemie GmbH & Co. KG*, Steinheim/Deutschland)
- 19 Wasserwächter (Glas-U-Rohr mit Pt-Elektroden und Kurzschlußschaltung)
- 20 pH-Glaselektrode, ROSS-Serie, Modell 8103 SC, *ORION Research Inc.*, Boston, MA/U.S.A.; pH/mV-Meter 530, *Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH*, Weilheim/Deutschland
- 21 Pt-100 Temperaturfühler (4-Leiter-Technik) mit PTFE-Ummantelung, *Cowie AG*, Gattikon/Schweiz, Temperaturmonitor, Modell 4143 I, *Burster Präzisionsmeßtechnik GmbH & Co. KG*, Gernbach/ Deutschland
- 22 NDIR Gasanalysator, Modell LI-6262,  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Kanal, *LI-COR Inc.*, Lincoln, NE/U.S.A.
- 23 Überlaufgefäß aus Plexiglas<sup>®</sup>, Sonderanfertigung
- 24 Equilibrator mit aufgesetzter Glaskolonne mit evakuiertem Mantel, beide aus DURAN<sup>®</sup>-Glas, Sonderanfertigung

Die für das  $p\text{CO}_2$ -System verwendeten Gasleitungen sind im folgenden aufgelistet. Die Einsatzbereiche des jeweiligen Leitungstyps ergeben sich aus der Liniensignatur laut Legende in Abb. 7:

Bev-a-line<sup>®</sup> IV Schlauch, Polyethylen-Kern mit Vinylacetat-Ummantelung, 1/4" AD, 1/8" ID, *Thermoplastic Processes Inc.*

Dekabon Typ 1300, flexibler Metallschlauch mit unterschiedlicher Kunststoffbeschichtung innen und außen, 12 mm AD, 8.2 mm ID, *Furon Dekoron Division*, Aurora, OH/U.S.A.

Edelstahlkapillare, Werkstoff US Nr. 316 (entspr. V4A, 1.4401) 1/4" AD, 5.3 mm ID, *Chromatographie Service GmbH*, Langerwehe/ Deutschland

Edelstahlkapillare, Werkstoff US Nr. 316 (entspr. V4A, 1.4401) 1/8" AD, 2.0 mm ID, *Chromatographie Service GmbH*, Langerwehe/ Deutschland

### 3.1.2.4 Software für Datenaustausch und Systemsteuerung

Die Software für Datenaustausch und Systemsteuerung wurde speziell für dieses System programmiert. Sie übernimmt die folgenden Grundfunktionen:

- Übernahme und Bildschirmanzeige aller Daten aus dem System ( $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbruch,  $T_{\text{IR}}$ ,  $p_{\text{IR}}$ ,  $p_{\text{atm}}$ ,  $T_{\text{EQ}}$ ,  $\text{pHEQ}$ )
- Übernahme und Bildschirmanzeige von Daten aus dem Daten-Verteil-System (DVS) von FS METEOR (Zeit-UTC, geogr. Länge und Breite,  $\text{Sin-situ}$ ,  $T_{\text{in-situ}}$ )
- Ansteuerung der Ventile (4, 5, 6) mit Status-Abfrage und Bildschirmanzeige des Ventil-Status (4, 5)
- Ansteuerung des Flußreglers für die Meerwasser-Versorgung
- Steuerung des Systems nach benutzerdefinierbarer Meßroutine für Equilibrator, Atmosphäre und Kalibrierung sowie für Abfrage- und Mittelungsintervalle

Die Software läuft auf einem 286er IBM-kompatiblen Personal Computer, der über diverse Schnittstellen mit dem System verbunden ist (Abb. 10).

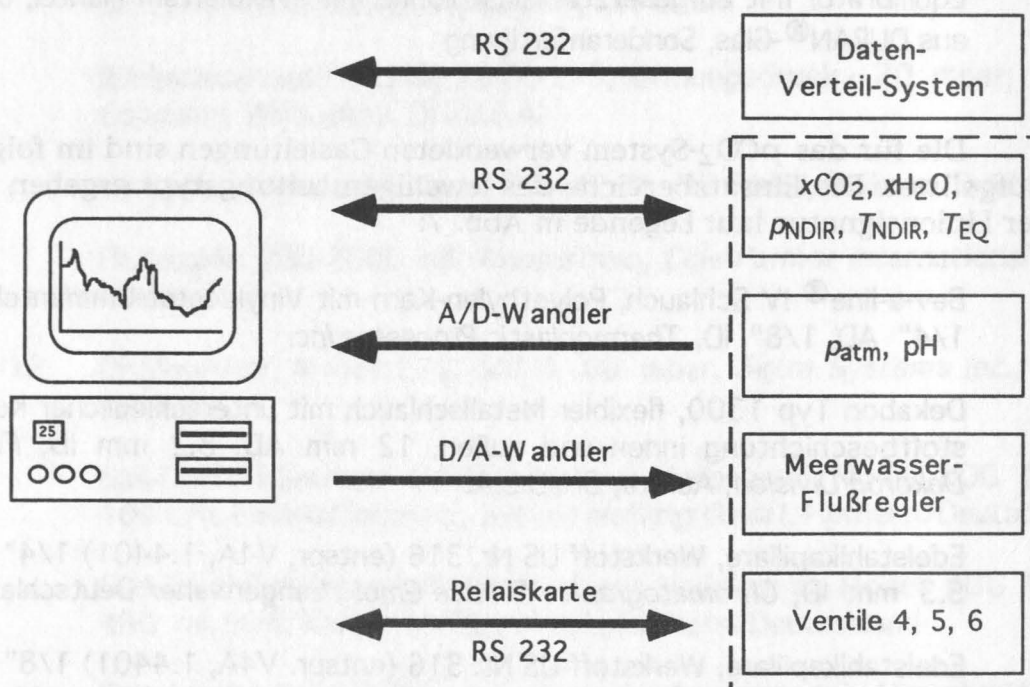


Abb. 10 Schematische Darstellung der Verbindungen zwischen Steuerrechner und den einzelnen Systemkomponenten.



Der Hauptbildschirm des Steuerungsprogrammes stellt sämtliche aufgenommenen Daten sowie den Systemstatus (Ventilstellungen, aktueller Meßvorgang, freier Speicherplatz) dar. Über ihn sind auch die folgenden Parameter der Meßroutine einstellbar:

- Dauer der Equilibrator-Messung
- Dauer der Atmosphäre-Messung
- Anzahl ( $x = 0-10$ ) der Nebenschleifen (vgl. Abb. 11)
- Intervall für Datenabfrage
- Intervall für Datenmittelung
- Intervall für automatische Öffnung eines neuen Datenfiles

Um bei (annähernd) gleichbleibenden Meßintervallen für Equilibrator und Atmosphäre die Zeit zwischen zwei Kalibrierungen variieren zu können, ist das Programm in Haupt- und Nebenschleife organisiert. Die Hauptschleife stellt einen kompletten Zyklus aus Kalibrierung, Messung der Atmosphäre und Messung des Equilibrators dar. Die  $x$ -fach ( $x$  einstellbar zwischen 0 und 10) durchlaufene Nebenschleife beinhaltet lediglich die Messung der beiden Kompartimente Meerwasser und Atmosphäre, nicht jedoch einen Kalibrierschritt. Durch Variation von  $x$  kann die Häufigkeit der Kalibrierungen dem Zustand des Systems angepaßt werden (Abb. 11).

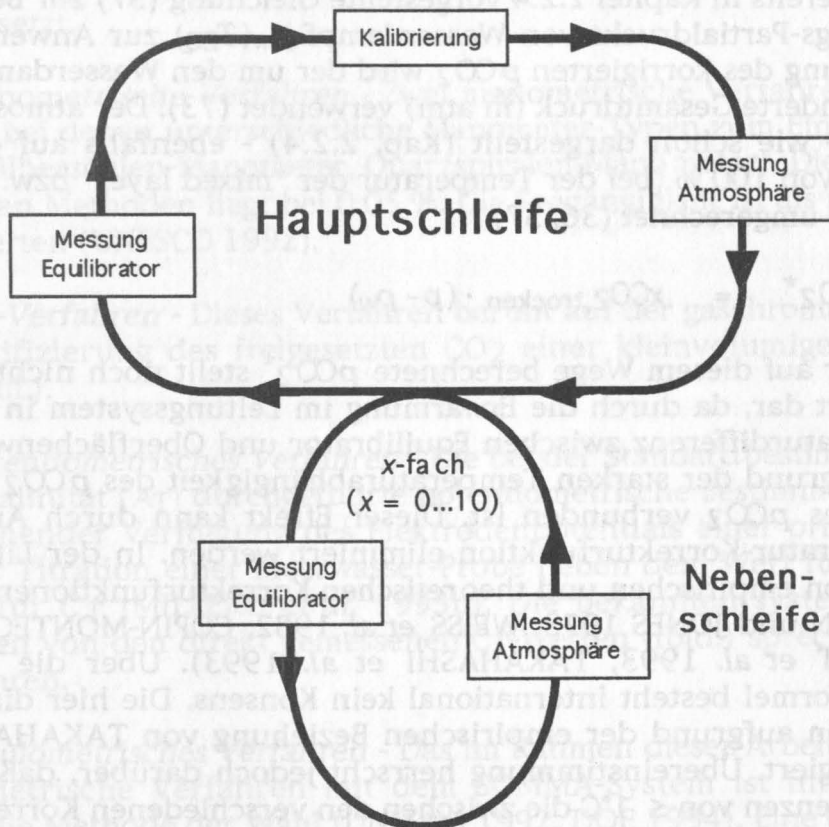


Abb. 11 Organisation der Meßroutinen in Haupt- und Nebenschleife.

Sämtliche aus den aufgenommenen Daten errechneten Mittelwerte werden zeilenweise auf dem angeschlossenen Drucker ausgedruckt sowie in einem Datenfile auf der Festplatte und bis zu 2 Disketten gleichzeitig abgespeichert. Nach einer einstellbaren Zeit wird automatisch ein neuer Datenfile erzeugt. Das Programm beinhaltet eine Grafikoption zur Darstellung der ca. 30 letzten Mittelwerte von  $p\text{CO}_2$  und pH.

### 3.1.2.5 Berechnung des $p\text{CO}_2$ aus dem Meßwert für $x\text{CO}_2$

Der vom NDIR-Gasanalysator gelieferte, auf trockene Luft und einen Druck von 1 atm korrigierte  $\text{CO}_2$ -Molenbruch muß nach der bereits eingangs diskutierten allgemeinen Definition des Partialdrucks durch Multiplikation mit dem Luftdruck (in atm) in den  $p\text{CO}_{2,\text{trocken}}$  umgerechnet werden (7). Im Bereich der  $\text{CO}_2$ -Forschung hat sich die Angabe des  $p\text{CO}_2$  in  $\mu\text{atm}$  eingebürgert.

Im Falle des Meerwasser- $p\text{CO}_2$  ist es notwendig, den nach (7) berechneten  $p\text{CO}_{2,\text{trocken}}$  auf 100 % Luftfeuchtigkeit bei der Wassertemperatur im Equilibrator zu korrigieren, da an der Phasengrenze zwischen Wasser und Gas von 100 % Wasserdampfsättigung ausgegangen werden kann. Es kommt die bereits in Kapitel 2.2.4 vorgestellte Gleichung (37) zur Berechnung des Sättigungs-Partialdrucks von Wasserdampf  $p_w(T_{\text{EQ}})$  zur Anwendung. Bei der Berechnung des korrigierten  $p\text{CO}_2$  wird der um den Wasserdampfpartialdruck verminderte Gesamtdruck (in atm) verwendet (73). Der atmosphärische  $p\text{CO}_2$  wird - wie schon dargestellt (Kap. 2.2.4) - ebenfalls auf eine Luftfeuchtigkeit von 100 % (bei der Temperatur der "mixed layer" bzw. des Oberflächenfilms) umgerechnet (36, 37).

$$p\text{CO}_2^* = x\text{CO}_{2,\text{trocken}} \cdot (p - p_w) \quad (73)$$

Der auf diesem Wege berechnete  $p\text{CO}_2^*$  stellt noch nicht den endgültigen Wert dar, da durch die Erwärmung im Leitungssystem in der Regel eine Temperaturdifferenz zwischen Equilibrator und Oberflächenwasser auftritt, die aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des  $p\text{CO}_2$  mit einer Erhöhung des  $p\text{CO}_2$  verbunden ist. Dieser Effekt kann durch Anwendung einer Temperatur-Korrekturfunktion eliminiert werden. In der Literatur ist eine Reihe von empirischen und theoretischen Korrekturfunktionen beschrieben (GORDON und JONES 1973, WEISS *et al.* 1982, COPIN-MONTEGUT 1988, 1989, GOYET *et al.* 1993, TAKAHASHI *et al.* 1993). Über die Wahl der "richtigen" Formel besteht international kein Konsens. Die hier diskutierten Daten wurden aufgrund der empirischen Beziehung von TAKAHASHI *et al.* (1993) korrigiert. Übereinstimmung herrscht jedoch darüber, daß bei Temperaturdifferenzen von  $\leq 1^\circ\text{C}$  die zwischen den verschiedenen Korrekturfunktionen bestehenden Unterschiede zu vernachlässigen sind (DOE 1994, Internationaler  $p\text{CO}_2$ -Workshop 1994).

$$p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2^* \cdot e^{0.0423 (T_{\text{is}} - T_{\text{EQ}})} \quad (73)$$

$T_{\text{EQ}}$	=	Wassertemperatur im Equilibrator [°C]
$T_{\text{is}}$	=	<i>in-situ</i> Wassertemperatur [°C]
$p\text{CO}_2^*$	=	berechneter Partialdruck bei der Wassertemperatur im Equilibrator

## 3.2 Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes ( $C_T$ )

### 3.2.1 Prinzipielle Verfahren zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes

Der Parameter  $C_T$  ist operationell als die Menge an  $\text{CO}_2$  (in mol) definiert, die nach ausreichend starkem Ansäuern aus einer Meerwasserprobe freigesetzt wird. Die Verfahren zur Bestimmung von  $C_T$  beruhen daher im ersten Schritt auf der Ansäuerung eines bestimmten Volumens oder Masse einer Meerwasser-Probe (in der Regel mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Im zweiten Schritt wird die freigesetzte Menge an  $\text{CO}_2$  bestimmt und zum Probenvolumen/-gewicht in Beziehung gesetzt.

*Manometrische Verfahren* - Zwei manometrische Verfahren werden angewendet, bei denen unterschiedliche Manometer-Typen zum Einsatz kommen (Quecksilbersäulen-Manometer, Quarzspiralen-Manometer). Die Genauigkeit der beiden Methoden liegt bei 0.05 %. Die Seegängigkeit ist als problematisch zu bewerten (UNESCO 1992).

*GC-Verfahren* - Dieses Verfahren beruht auf der gaschromatographischen Quantifizierung des freigesetzten  $\text{CO}_2$  einer kleinvolumigen Wasserprobe (1-5 mL).

*Potentiometrisches Verfahren* - Die bei der Standardbestimmung der Titrationsalkalinität ( $A_T$ ) durchgeführte potentiometrische Bestimmung liefert bei entsprechender Verfolgung des Elektrodenpotentials einer pH-Elektrode während der Titration einer Meerwasser-Probe neben dem Wert für  $A_T$  auch einen Wert für  $C_T$  (MILLERO *et al.* 1993b). Die bekannten systematischen Abweichungen von den direkt gemessenen  $C_T$ -Werten (*ibid.*) sprechen gegen dieses Verfahren.

*Coulometrisches Verfahren* - Das im Rahmen dieser Arbeit angewendete coulometrische Verfahren mit dem SOMMA-System ist international inzwischen die Methode der Wahl (UNESCO 1992, DOE 1994). Eine detaillierte Beschreibung folgt unter 3.2.2.



### 3.2.2 Funktionsbeschreibung des Analysesystems zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts (SOMMA)

#### 3.2.2.1 Der SOMMA-Extraktor

Das Prinzip des SOMMA (JOHNSON *et al.* 1985, 1993; JOHNSON und SIEBURTH 1987) beruht auf der Extraktion des gesamten CO<sub>2</sub> einer Meerwasserprobe und seiner coulometrischen Bestimmung. Das Austreiben des CO<sub>2</sub> erfolgt nach Ansäuern mit 8.5%iger Phosphorsäure mit Hilfe eines CO<sub>2</sub>-freien Trägergases. Nach Trocknung und Reinigung des Gasstromes wird dieser zur CO<sub>2</sub>-Bestimmung in die Kathodenlösung des Coulometers eingeleitet.

Das SOMMA-System ist ein seegängiges, automatisiertes "dynamic headspace" Analysesystem für C<sub>T</sub>. Es beinhaltet unabhängig voneinander regulier- und schaltbare Gasversorgungssysteme, Probenthermostatisierung, automatische Temperaturerfassung und ein eingebautes Gaskalibriersystem. Eine eigene Systemsoftware, die sämtliche Steuervorgänge, Datenaufnahme und alle Berechnungen vornimmt, läuft auf einem IBM-kompatiblen Personal Computer. Das SOMMA-System ist auf einer stabilen Polyethylengrundplatte (PE) montiert, die durch zwei senkrechte Plexiglasplatten in vier gleich große Sektoren unterteilt ist. Über der Grundplatte befinden sich, in den Sektoren einzeln durch abnehmbare PE-Platten verdeckt, die Gasleitungen. In den dazugehörigen Edelstahlfrontplatten sind die Regel- und Schaltventile untergebracht. Das ganze System wird durch eine auf der Grundplatte montierbare Holzhaube im betriebsbereiten Zustand transportfähig.

Der Analyseprozeß des SOMMA-Systemes (vgl. Abb. 12) beginnt mit der Thermostatisierung der Probenflasche im internen Temperierbad. Mit Hilfe des "Headspace"-Gases wird die Probenflasche unter Druck gesetzt und die Probe über die Ventile 2, 3 und 4 in die thermostatisierte Pipette überführt. Das Volumen der Pipette ist durch Kalibrierung sehr genau bekannt. Sobald die Probe über Ventil 5 zwischen den Moneldrahtelektroden des Überlaufgefäßes einen elektrischen Kontakt herstellt, wird sie über Ventil 2, 3 und 4 unter Anwendung des Pneumatikgases (Ventile 1 und 5) aus dem System entfernt (A). Das Befüllen der auf diese Weise gespülten Pipette wird wiederholt. Ist die Pipette zum letzten Mal befüllt, wird über den dort installierten Temperatursensor die Probentemperatur bestimmt. Über Temperatur und Salzgehalt der Probe kann mit Hilfe des Pipettenvolumens die Dichte und damit die Masse der Probe berechnet werden. Dieses erlaubt die Angabe des Gesamtkarbonatgehalts einer Probe in  $\mu\text{mol/kg}$ .

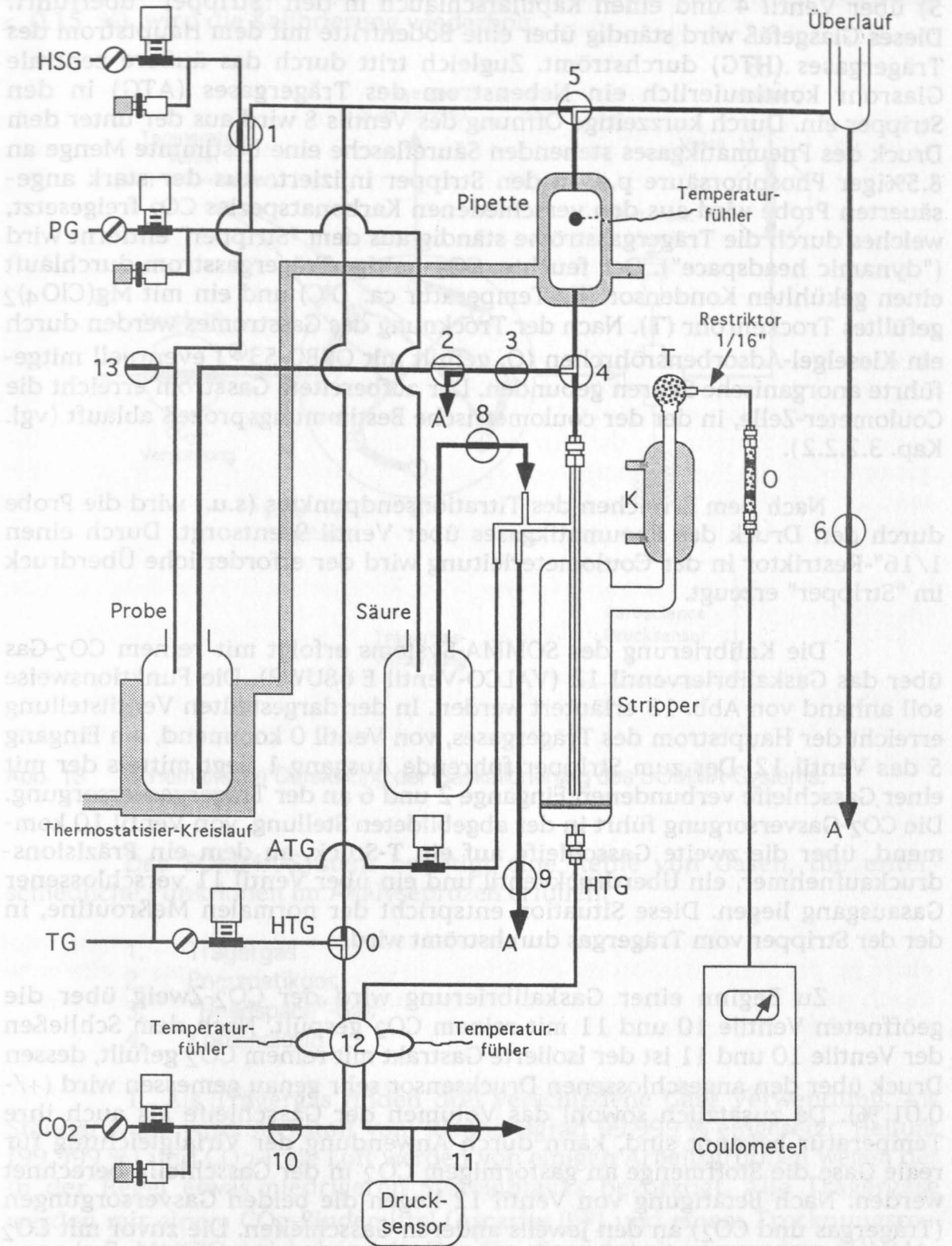


Abb. 12 Funktionsschema des SOMMA "dynamic headspace" Analysesystems (HSG = "Headspace"-Gas, PG = Pneumatikgas, TG = Trärgas, ATG = Trärgas-Nebenstrom, HTG = Trärgas-Hauptstrom, K = Kondensor, T = Trockenrohr, O = ORBO-53-Rohr, A = Auslaß).

Die Probe wird durch den Druck des Pneumatikgases (Ventile 1 und 5) über Ventil 4 und einen Kapillarschlauch in den "Stripper" überführt. Dieses Glasgefäß wird ständig über eine Bodenfritte mit dem Hauptstrom des Trägergases (HTG) durchströmt. Zugleich tritt durch das äußere zentrale Glasrohr kontinuierlich ein Nebenstrom des Trägergases (ATG) in den Stripper ein. Durch kurzzeitige Öffnung des Ventils 8 wird aus der unter dem Druck des Pneumatikgases stehenden Säureflasche eine bestimmte Menge an 8.5%iger Phosphorsäure p.a. in den Stripper injiziert. Aus der stark angesäuerten Probe wird aus den verschiedenen Karbonatspezies  $\text{CO}_2$  freigesetzt, welches durch die Trägergasströme ständig aus dem "Stripper" entfernt wird ("dynamic headspace"). Der feuchte,  $\text{CO}_2$ -haltige Trägergasstrom durchläuft einen gekühlten Kondensor (K, Temperatur ca.  $0^\circ\text{C}$ ) und ein mit  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  gefülltes Trockenrohr (T). Nach der Trocknung des Gasstromes werden durch ein Kieselgel-Adsorbensröhrchen (O, gefüllt mit ORBO-53®) eventuell mitgeführte anorganische Säuren gebunden. Der aufbereitete Gasstrom erreicht die Coulometer-Zelle, in der der coulometrische Bestimmungsprozeß abläuft (vgl. Kap. 3.2.2.2).

Nach dem Erreichen des Titrationsendpunktes (s.u.) wird die Probe durch den Druck des Pneumatikgases über Ventil 9 entsorgt. Durch einen 1/16"-Restriktor in der Coulometerleitung wird der erforderliche Überdruck im "Stripper" erzeugt.

Die Kalibrierung des SOMMA-Systems erfolgt mit reinem  $\text{CO}_2$ -Gas über das Gaskalibrierventil 12 (VALCO-Ventil E 68UWP). Die Funktionsweise soll anhand von Abb. 13 erläutert werden. In der dargestellten Ventilstellung erreicht der Hauptstrom des Trägergases, von Ventil 0 kommend, am Eingang 5 das Ventil 12. Der zum Stripper führende Ausgang 1 liegt mittels der mit einer Gasschleife verbundenen Eingänge 2 und 6 an der Trägergasversorgung. Die  $\text{CO}_2$ -Gasversorgung führt in der abgebildeten Stellung, von Ventil 10 kommend, über die zweite Gasschleife auf ein T-Stück, an dem ein Präzisionsdruckaufnehmer, ein Überdruckventil und ein über Ventil 11 verschlossener Gasausgang liegen. Diese Situation entspricht der normalen Meßroutine, in der der Stripper vom Trägergas durchströmt wird.

Zu Beginn einer Gaskalibrierung wird der  $\text{CO}_2$ -Zweig über die geöffneten Ventile 10 und 11 mit reinem  $\text{CO}_2$  gespült. Nach dem Schließen der Ventile 10 und 11 ist der isolierte Gastrakt mit reinem  $\text{CO}_2$  gefüllt, dessen Druck über den angeschlossenen Drucksensor sehr genau gemessen wird ( $\pm 0.01\%$ ). Da zusätzlich sowohl das Volumen der Gasschleife als auch ihre Temperatur bekannt sind, kann durch Anwendung der Virialgleichung für reale Gase die Stoffmenge an gasförmigem  $\text{CO}_2$  in der Gasschleife berechnet werden. Nach Betätigung von Ventil 12 liegen die beiden Gasversorgungen (Trägergas und  $\text{CO}_2$ ) an den jeweils anderen Gasschleifen. Die zuvor mit  $\text{CO}_2$  gefüllte Schleife wird vom Trägergas durchspült. Die bekannte Menge an  $\text{CO}_2$  erreicht so quantitativ über den "Stripper", in dem sich angesäuertes  $\text{CO}_2$ -freies Wasser befindet, das Coulometer. Aus der coulometrisch bestimmten und der berechneten Menge an  $\text{CO}_2$  wird der Kalibrierfaktor des Systems bestimmt (3.2.2.3). Die Kalibrierung wird jeweils mit den beiden unter-



schiedlich großen Gasschleifen durchgeführt. Stimmen die berechneten Kalibrierfaktoren nicht innerhalb eines Toleranzbereiches überein (Abweichung  $\leq 0.15 \%$ ), wird die Kalibrierung wiederholt.

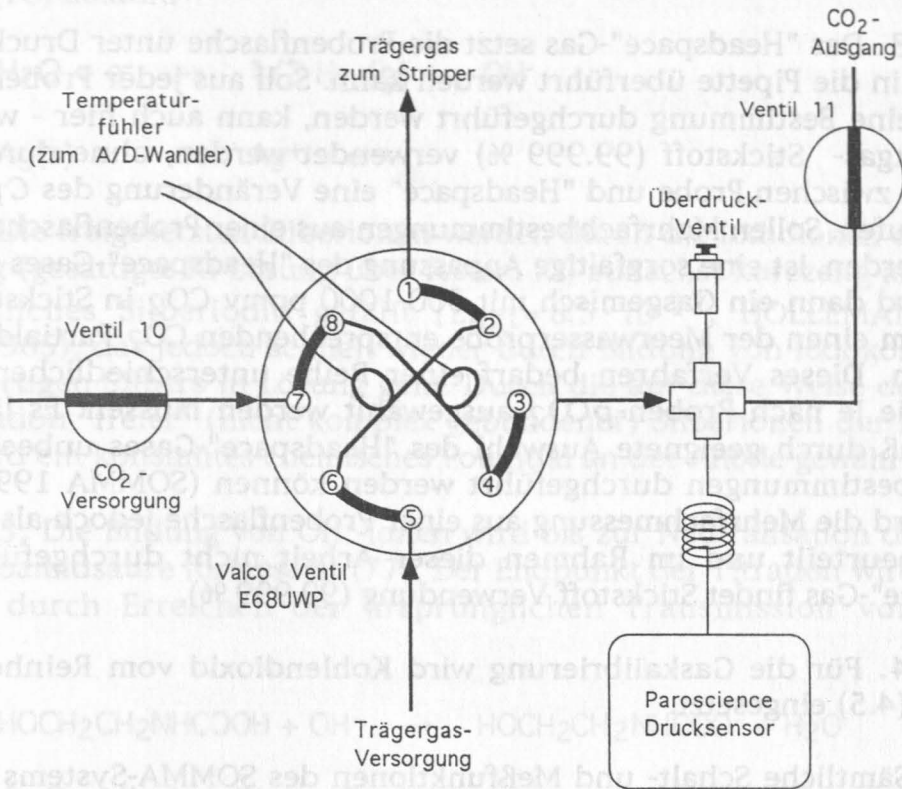


Abb. 13 Schematische Darstellung der Gaskalibrierung des SOMMA-Systems.

Das SOMMA-System benötigt eine Reihe von Gasen, die unterschiedliche Funktionen im Analyseprozeß erfüllen:

1. Trärgas
2. Pneumatikgas
3. "Headspace"-Gas
4. Kohlendioxid

1. Als Trärgas finden drei verschiedene Gase Verwendung. Als Standardwahl wird Stickstoff vom Reinheitsgrad 99.999 % eingesetzt. Helium (99.999 %) und CO<sub>2</sub>-freie Luft werden von einigen Arbeitsgruppen wegen des in der Regel etwas niedrigeren Systemblanks bevorzugt. Alle Trärgase werden mit einem CO<sub>2</sub>-Bindemittel (Ascarite II®) und einem Trocknungsreagenz (z.B. Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) behandelt. Das für diese Arbeit verwendete SOMMA-System wurde mit Stickstoff betrieben.

2. Das Pneumatikgas übernimmt die Funktion, die Probe aus der Pipette bzw. die Säure aus der Vorratsflasche in den "Stripper" zu überführen.

Da in beiden Fällen das Gas auch in die Coulometerzelle fließt, muß es CO<sub>2</sub>-frei sein. Es wird standardmäßig nachgereinigter Stickstoff (99.999 %) verwendet (siehe Trägergas).

3. Das "Headspace"-Gas setzt die Probenflasche unter Druck, damit die Probe in die Pipette überführt werden kann. Soll aus jeder Probenflasche lediglich eine Bestimmung durchgeführt werden, kann auch hier - wie beim Pneumatikgas- Stickstoff (99.999 %) verwendet werden, ohne durch CO<sub>2</sub>-Austausch zwischen Probe und "Headspace" eine Veränderung des C<sub>T</sub>-Wertes hervorzurufen. Sollen Mehrfachbestimmungen aus einer Probenflasche durchgeführt werden, ist eine sorgfältige Anpassung des "Headspace"-Gases notwendig. Es wird dann ein Gasgemisch mit 300-1000 ppmv CO<sub>2</sub> in Stickstoff verwendet, um einen der Meerwasserprobe entsprechenden CO<sub>2</sub>-Partialdruck zu generieren. Dieses Verfahren bedarf einer Reihe unterschiedlicher Gasgemische, die je nach Proben-pCO<sub>2</sub> ausgewählt werden müssen. Es läßt sich zeigen, daß durch geeignete Auswahl des "Headspace"-Gases unbeeinflusste Mehrfachbestimmungen durchgeführt werden können (SOMMA 1993). Insgesamt wird die Mehrfachmessung aus einer Probenflasche jedoch als problematisch beurteilt und im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Als "Headspace"-Gas findet Stickstoff Verwendung (99.999 %).

4. Für die Gaskalibrierung wird Kohlendioxid vom Reinheitsgrad 99.995 % (4.5) eingesetzt.

Sämtliche Schalt- und Meßfunktionen des SOMMA-Systems werden von der Systemsoftware gesteuert. Das Programm beinhaltet alle Berechnungen und eine Reihe von Optionen zur Anpassung, Optimierung und Überprüfung des Systems.

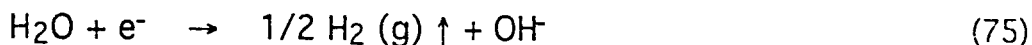
### 3.2.2.2 Die coulometrische CO<sub>2</sub>-Messung

Das coulometrische Verfahren beruht prinzipiell auf der Titration einer in der Kathodenlösung gebildeten organischen Säure mit elektrochemisch generierten Hydroxidionen. Die im einzelnen ablaufenden Reaktionen sind im folgenden aufgeführt.

1. Im ersten Schritt wird das ausgetriebene CO<sub>2</sub> mit dem in der Kathodenlösung vorgelegten Ethanolamin quantitativ zur 2-Hydroxyethylcarbamidsäure umgesetzt (74). Der ebenfalls vorgelegte pH-Indikator (Thymolphthalein) wird aufgrund der pH-Änderung durch die gebildete starke Säure aus der blauen in die farblose Form überführt. Die photometrisch bei einer Wellenlänge von etwa 610 nm verfolgte Transmission der Zelle steigt dadurch von anfänglich 29 % auf über 70 % an:



2. Als Reaktion auf die photometrisch verfolgte Farbbänderung der Coulometer-Lösung werden an der Kathode elektrochemisch OH<sup>-</sup>-Ionen gebildet (75), während gleichzeitig an der Silberanode die elektrochemische Reaktion (76) abläuft:



Die freigesetzten Silberionen werden durch die Iodidionen der Anodenlösung (gesättigte KI-Lösung über festem KI) zunächst kurzzeitig als festes, schwerlösliches Silberiodid gefällt ( $L_{\text{AgI}} = 8.5 \cdot 10^{-17}$ , HOLLEMANN und WIBERG 1985), das jedoch schnell wieder durch Bildung von Iodokomplexen des einwertigen Silbers in Lösung geht. Durch die auf diese Weise definierte Konzentration "freier" (nicht komplex gebundener) Silberionen der Anodenlösung wird ein konstantes chemisches Potential an der Anode gewährleistet.

3. Die Bildung von OH<sup>-</sup>-Ionen wird bis zur Neutralisation der gebildeten Carbamidsäure fortgesetzt (77). Der Endpunkt der Titration wird photometrisch durch Erreichen der ursprünglichen Transmission von 29 % ermittelt.



4. Da alle beteiligten Reaktionen quantitativ ablaufen, kann nach dem 1. Faraday'schen Gesetzes (WEDLER 1985) die verbrauchte Strommenge zur gesuchten Menge an CO<sub>2</sub> in Beziehung gesetzt werden (78, 79):

$$Q = I \cdot t = n \cdot z_e \cdot F \quad (78)$$

$$\begin{aligned} Q &= \text{Ladungsmenge} \\ I &= \text{Stromstärke [A = Coulomb} \cdot \text{s}^{-1}] \\ t &= \text{Zeit [s]} \\ n &= \text{Stoffmenge [mol]} \\ z_e &= \text{Ladungszahl [ ]} \\ F &= \text{Faraday-Konstante [96486 Coulomb} \cdot \text{mol}^{-1}] \end{aligned}$$

$$n = \frac{\int I(t) dt}{z_e \cdot F} \quad \text{mit } z_e = 1 \quad (79)$$

Das verwendete Coulometer vom Typ CM 5011 CO<sub>2</sub> (UIC Inc., Joliet/IL, U.S.A.) ist nominal auf 10000 Zähler·s<sup>-1</sup> (counts·s<sup>-1</sup>) bei einem Strom von 200 mA kalibriert. Daraus ergibt sich folgende Coulometer-Kalibrierung  $K$  [counts·mol<sup>-1</sup>] (80):

$$K = \frac{\text{counts} \cdot F}{0.2 \text{ A}} \quad (80)$$

## 3.2.2.3 Berechnung und Darstellung des Ergebnisses

Vor der Durchführung von Messungen wird über 10 min ein Systemblank aufgenommen, der in  $\text{counts} \cdot \text{min}^{-1}$  angegeben wird (81). Der Endpunkt einer Titration gilt als erreicht, wenn die Anzahl der  $\text{counts} \cdot \text{min}^{-1}$  für mindestens 4 Minuten  $\leq$  dem Wert des Systemblanks ist.

$$b = \frac{Z_b}{10} \quad (81)$$

$b$  = Blankwert [ $\text{Zähler} \cdot \text{min}^{-1}$ ]  
 $Z_b$  = Zähler der 10-minütigen Blankmessung

Bei der Gaskalibrierung wird die eingesetzte Stoffmenge an  $\text{CO}_2$  aus bekanntem Volumen, Temperatur und Druck der Gasschleife aufgrund folgender Beziehungen berechnet (82, 83). Der Kalibrierfaktor des Systems ergibt sich damit, wie in (84) angegeben:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V_{\text{Schleife}}}{V(\text{CO}_2)} \quad (82)$$

$n(\text{CO}_2)$  = Stoffmenge an  $\text{CO}_2$   
 $V_{\text{Schleife}}$  = Volumen der Gasschleife  
 $V(\text{CO}_2)$  = Molvolumen von  $\text{CO}_2$

$$V(\text{CO}_2) = \frac{RT}{p} \left( 1 + \frac{B(T)}{V(\text{CO}_2)} \right) \quad (83)$$

$p$  = Druck in Gasschleife  
 $B(T)$  = Virialkoeffizient von  $\text{CO}_2$

$$c = \frac{Z_c - b \cdot t}{n(\text{CO}_2)} \quad (84)$$

$c$  = Kalibrierfaktor  
 $Z_c$  = Zähler der Kalibriermessung  
 $t$  = Dauer der Kalibriermessung [min]

Basierend auf den Bestimmungen von Blankwert, Säureblank und Kalibrierfaktor lautet die Formel (85) für die Berechnung des Gesamtkarbo-  
 natgehalts der Probe (in  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ):

$$C_T = \frac{Z_p - b \cdot t - b_s}{c} \cdot \frac{1}{V \cdot \rho} \quad (85)$$

$Z_p$  = Zähler der Probenmessung  
 $b_s$  = Säureblank [Zähler]  
 $V$  = Probenvolumen  
 $\rho$  = Dichte der Probe [ $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Durchgeführte Meßkampagnen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Meßkampagnen durchgeführt, von denen einige überwiegend der Qualitätsbestimmung und -sicherung des neuentwickelten Analysesystems für  $p\text{CO}_2$  dienten (1. - 3.). Diese werden in Kapitel 4.2 ausführlich diskutiert. Die umfangreichste Kampagne diente der Gewinnung von Meßdaten auf zahlreichen Horizontal- und Vertikalprofilen im Nordatlantik (4.). Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden weiter unten vorgestellt. Die folgenden Kampagnen wurden durchgeführt:

- 1) FS *ALKOR*, Reise Nr. 66-2  
Frederikshavn - Kiel (13.05.-20.05.94)  
Skagerrak, Nordsee  
Bestimmung von  $p\text{CO}_2$  und  $C_T$
- 2) Internationaler  $p\text{CO}_2$  Workshop (06.06.-10.06.94)  
Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, U.S.A.  
Interkalibrierung von  $p\text{CO}_2$ -Systemen
- 3) FS *VALDIVIA*, Reise Nr. 148-2  
Kiel - Kiel (11.09.-14.09.94)  
Kattegatt, Skagerrak, Nordsee  
Interkalibrierung von  $p\text{CO}_2$ -Systemen
- 4) FS *METEOR*, Reise Nr. 30-2  
Hamburg - St. John's (12.10.-13.11.94)  
Nordsee, Nordatlantik  
Bestimmung von  $p\text{CO}_2$ ,  $C_T$  und Nährstoffen/ $\text{O}_2$

### 4.2 Experimente zur Qualitätssicherung der Analyseverfahren

#### 4.2.1 $\text{CO}_2$ -Partialdruckmessung

##### 4.2.1.1 *ALKOR*-Reise 66-2

Unmittelbar nach Fertigstellung wurde das Analysesystem während der *ALKOR*-Reise 66-2 ersten eingehenden Tests auf allgemeine Funktionsfähigkeit und Seegängigkeit unterzogen. Dabei bewährte sich das System funktional gut, so daß praktisch bereits über die gesamte Fahrtstrecke auf zwei langen Transects durch die Nordsee  $p\text{CO}_2$ -Daten aufgenommen werden konn-



ten. Das  $p\text{CO}_2$ -System wurde zu diesem Zweck am schiffseigenen Reinseewasser-Pumpsystem betrieben, dessen Eingang im Bugstaurohr liegt (Tiefe ca. 3 m). Aus dem Thermosalinographen des Schiffes lagen Daten für die *in-situ*-Temperatur des Meerwassers vor. Eine Gasleitung zum Peildeck stellte die Versorgung des Systems mit unkontaminierter Außenluft (Ausnahme: achterlicher Wind) sicher.

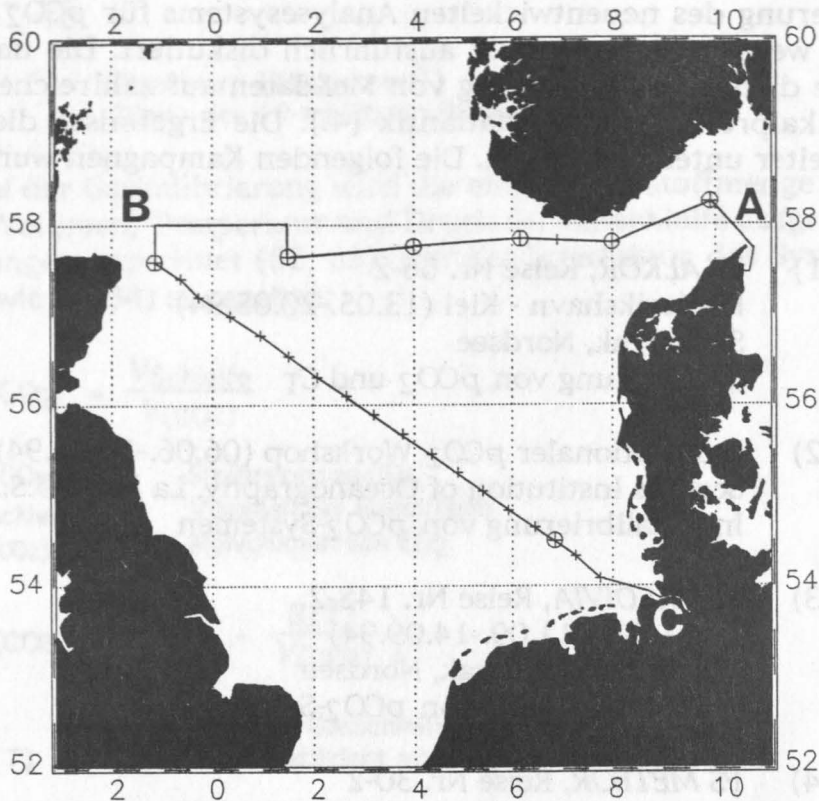


Abb. 14 Fahrtroute der ALKOR-Reise 66-2 von Frederikshavn/DK nach Kiel mit der Lage der Oberflächenschnitte A-B und B-C (Mai 1994).

Die Fahrtroute der ALKOR-Reise 66-2 ist in Abb. 14 wiedergegeben. Die auf den beiden Transects A-B und B-C gewonnenen  $p\text{CO}_2$ -Profile sind in Abb. 15 und 16 dargestellt. Auffälliges Merkmal der Daten ist die erhebliche Variabilität des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks, die eindeutig nicht auf das Rauschen des NDIR-Gerätes zurückzuführen ist. Es konnte nachgewiesen werden, daß die unruhigen Meßergebnisse eine reale Eigenschaft des Meßgases waren. Da jedoch der gleichzeitig (allerdings mit geringer Genauigkeit) gemessene pH-Wert nicht - wie aus thermodynamischen Gründen zu erwarten - eine spiegelbildliche Unruhe aufwies, mußte von der Existenz eines systeminternen Effekts ausgegangen werden. Wie durch spätere Experimente gezeigt werden konnte, sind die Profile qualitativ als durchaus korrekt zu betrachten. Quantitativ weisen die Daten u.U. einen schwer abschätzbaren systematischen Fehler auf. Die Konsistenzprüfung des  $p\text{CO}_2$ -Datensatzes mit den in regelmäßigen Zeitabständen aus dem Reinseewasser-Pumpsystem entnommenen Oberflächen-

proben für  $C_T$  und  $A_T$  deutet auf eine mittlere Abweichung des  $pCO_2$  um ca.  $20 \mu atm$  hin. Die berechneten  $pCO_2$ -Werte sind in Abb. 16 als Meßpunkte wiedergegeben. Die Abweichung zwischen gemessenen und berechneten  $pCO_2$ -Werten liegt zwischen  $5$  und  $30 \mu atm$ , wobei die gemessenen Werte stets höher sind. Die bereits hier auftauchende Vermutung, daß kontinuierlich Außenluft in nennenswertem Umfang in das System eintritt, konnte zunächst am laufenden System nicht verifiziert werden.

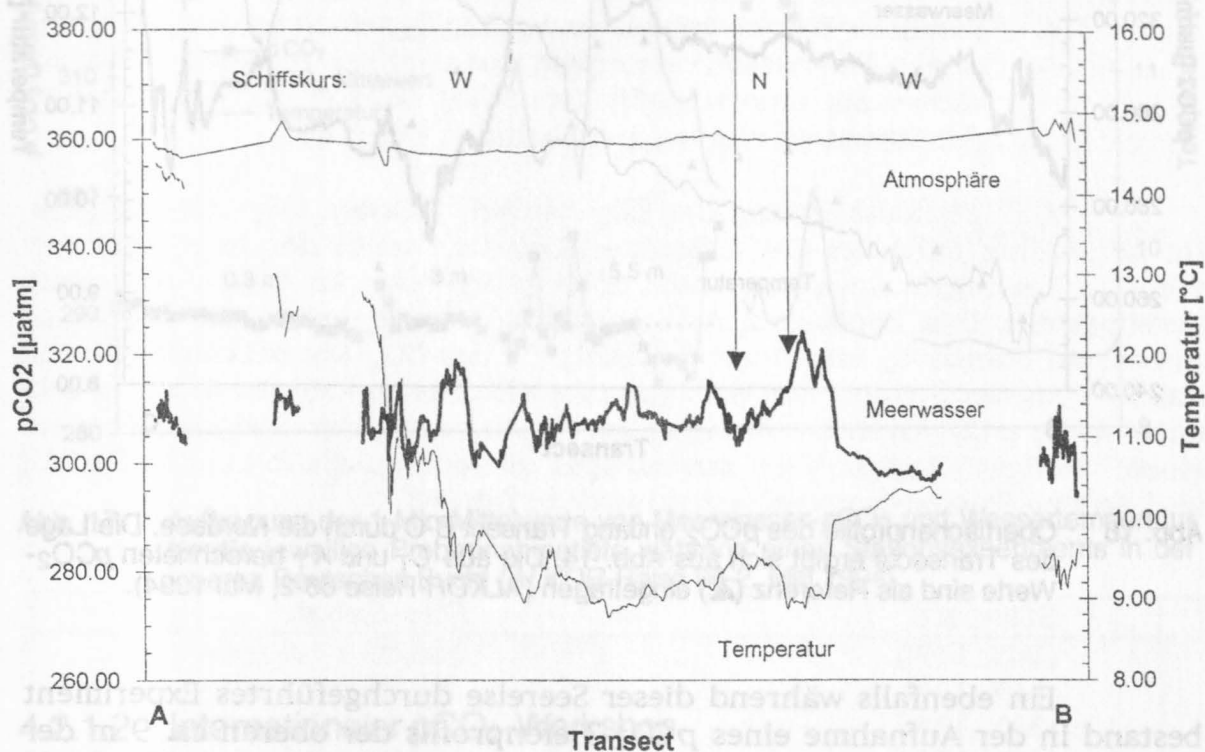


Abb. 15 Oberflächenprofile des  $pCO_2$  entlang Transect A-B durch die Nordsee. Die Lage des Transects ergibt sich aus Abb. 14 (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).

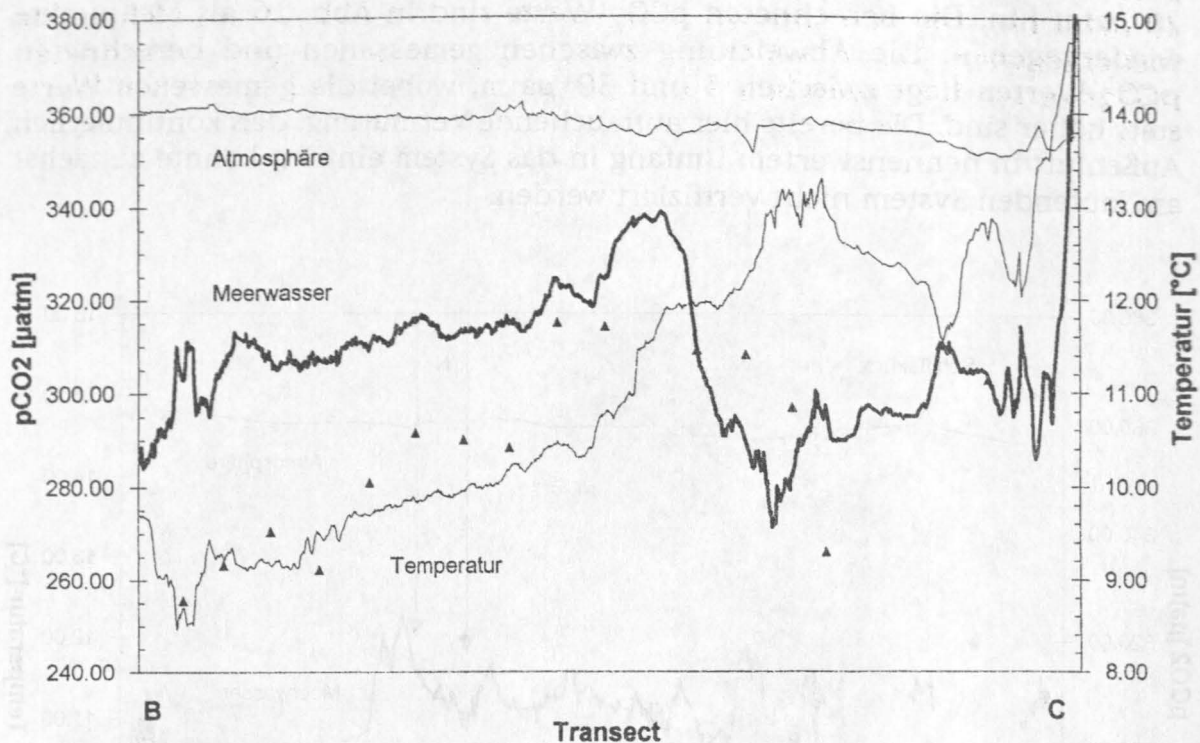


Abb. 16 Oberflächenprofile des  $p\text{CO}_2$  entlang Transect B-C durch die Nordsee. Die Lage des Transects ergibt sich aus Abb. 14. Die aus  $C_T$  und  $A_T$  berechneten  $p\text{CO}_2$ -Werte sind als Referenz (▲) eingetragen (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).

Ein ebenfalls während dieser Seereise durchgeführtes Experiment bestand in der Aufnahme eines  $p\text{CO}_2$ -Tiefenprofils der oberen ca. 9 m der Wassersäule auf einer Station in der inneren Deutschen Bucht. Das CTD-Profil wies an dieser Station eine starke Temperatur- und Salzgehaltsschichtung mit markanten Gradienten in einer Tiefe von 5-7 m aus. Das Meerwasser wurde während des Experimentes mit Hilfe einer Membranpumpe aus Tiefen zwischen 0.3 und 8.5 m gefördert. Abb. 17 zeigt die 1-Min-Mittelwerte des gemessenen  $p\text{CO}_2$  sowie der Wassertemperatur. Zwischen 5.5 und 6.5 m Tiefe ist ein ausgeprägter Sprung von ca.  $35 \mu\text{atm}$  zu beobachten, der sich in ähnlicher Weise auch in der Temperatur abzeichnet. Durch dieses Experiment konnte belegt werden, daß die Tiefe der Probennahme im Bereich von Küstengewässern bei stark ausgeprägter, flacher Schichtung u.U. erheblichen Einfluß auf das Meßergebnis besitzt. Es ist in solchen Situationen daher sorgfältig zu verifizieren, daß die beprobte Wassertiefe im Bereich der Durchmischung bis zur Oberfläche liegt, wenn der für den Austausch relevante  $p\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser bestimmt werden soll.

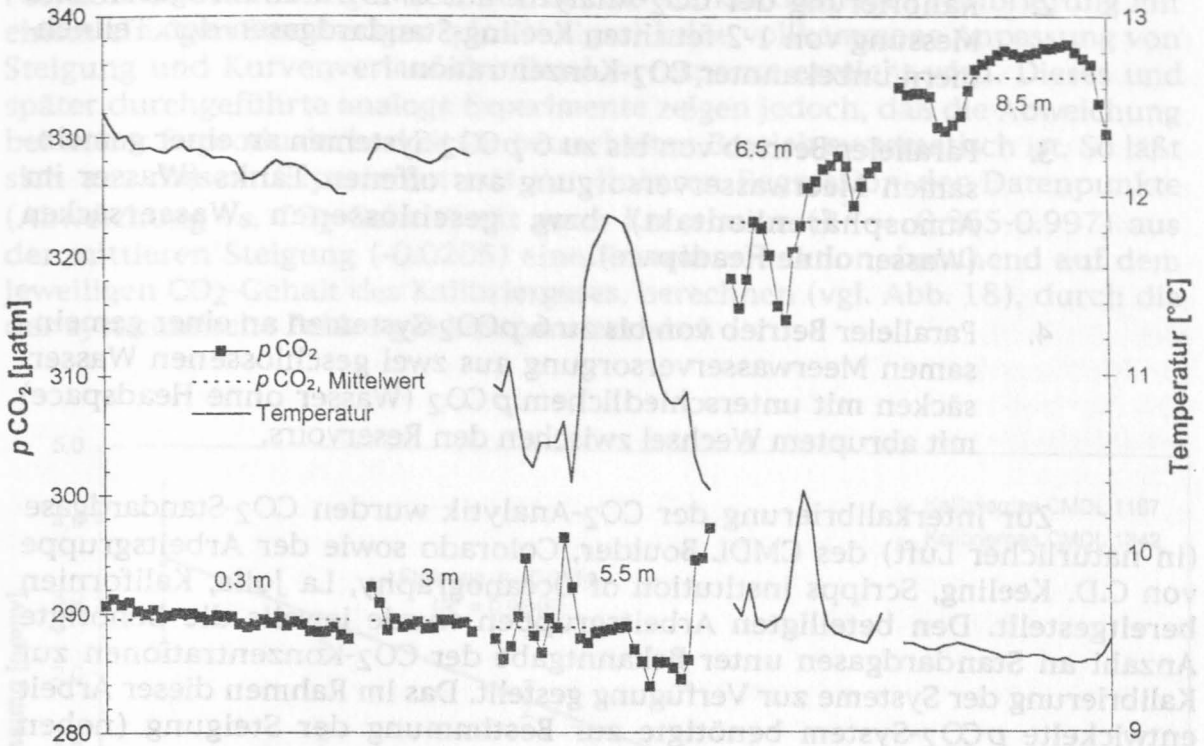


Abb. 17 Auftragung der 1-Min-Mittelwerte von Meerwasser- $p\text{CO}_2$  und Wassertemperatur für die jeweilige Probennahmetiefe während eines Stationsexperiments in der inneren Deutschen Bucht (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).

#### 4.2.1.2 Internationaler $p\text{CO}_2$ -Workshop

Unmittelbar nach Beendigung der ALKOR-Reise 66-2 wurde das System für die Teilnahme am "Internationalen  $p\text{CO}_2$ -Workshop" zur Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, Kalifornien/U.S.A. transportiert. Die teilnehmenden Gruppen sollten innerhalb einer Woche eine Reihe von Experimenten durchführen, um die Übereinstimmung und Qualität der Messungen zu vergleichen und den internationalen Status quo der  $p\text{CO}_2$ -Messung zu ermitteln. Es wurden folgende Einzelerperimente durchgeführt:

1. Kalibrierung der  $\text{CO}_2$ -Analytik mit CMDL-Standardgasen und Messung von bis zu 5 trockenen CMDL-Standardgasen sowie einem Keeling-Standardgas (Arbeitsgruppe von C.D. Keeling, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla) jeweils den Teilnehmern unbekannter  $\text{CO}_2$ -Konzentration (CMDL - Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, Boulder, Colorado/U.S.A.).



2. Kalibrierung der CO<sub>2</sub>-Analytik mit CMDL-Standardgasen und Messung von 1-2 feuchten Keeling-Standardgasen den Teilnehmern unbekannter CO<sub>2</sub>-Konzentration.
3. Paralleler Betrieb von bis zu 6 pCO<sub>2</sub>-Systemen an einer gemeinsamen Meerwasserversorgung aus offenen Tanks (Wasser im Atmosphärenkontakt) bzw. geschlossenen Wassersäcken (Wasser ohne Headspace).
4. Paralleler Betrieb von bis zu 6 pCO<sub>2</sub>-Systemen an einer gemeinsamen Meerwasserversorgung aus zwei geschlossenen Wassersäcken mit unterschiedlichem pCO<sub>2</sub> (Wasser ohne Headspace) mit abruptem Wechsel zwischen den Reservoirs.

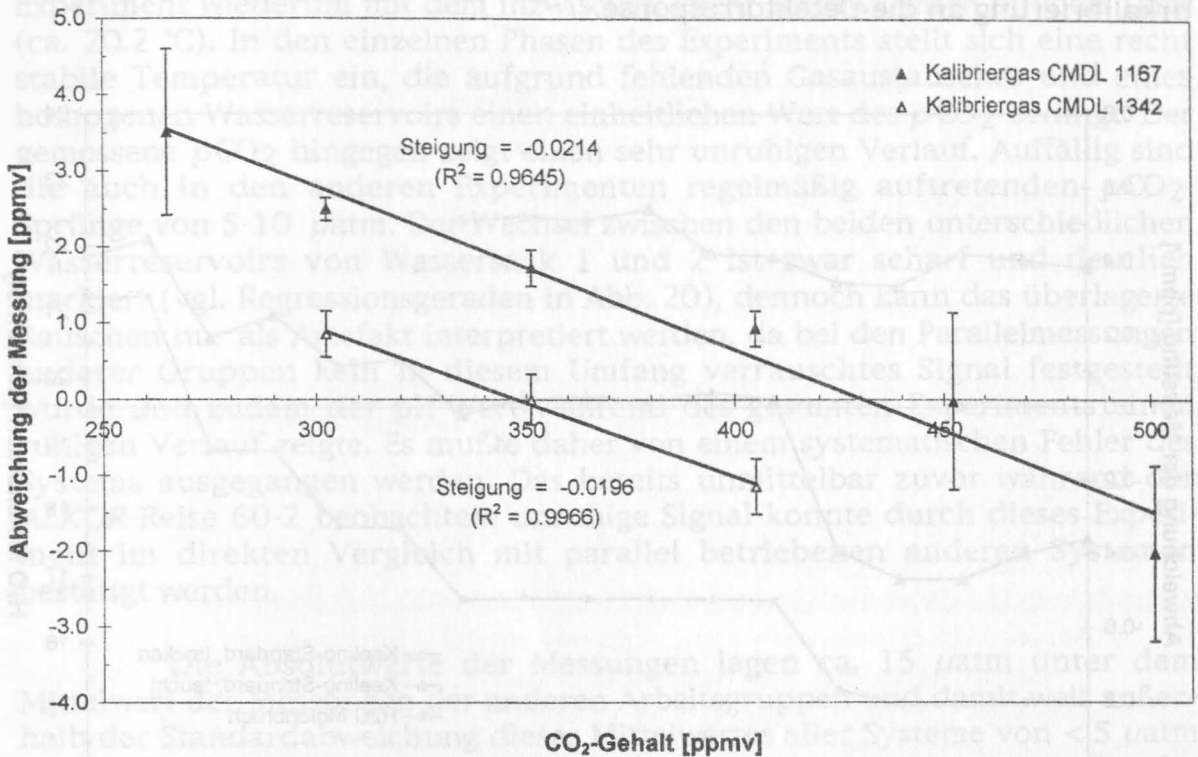
Zur Interkalibrierung der CO<sub>2</sub>-Analytik wurden CO<sub>2</sub>-Standardgase (in natürlicher Luft) des CMDL Boulder, Colorado sowie der Arbeitsgruppe von C.D. Keeling, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, Kalifornien bereitgestellt. Den beteiligten Arbeitsgruppen wurde jeweils die benötigte Anzahl an Standardgasen unter Bekanntgabe der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen zur Kalibrierung der Systeme zur Verfügung gestellt. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte pCO<sub>2</sub>-System benötigte zur Bestimmung der Steigung (neben einem "Nullgas") lediglich ein Standardgas. Es konnten die folgenden CMDL- und Keeling-Standardgase gemessen werden (Tab. 7):

Standard	CO <sub>2</sub> -Gehalt
CMDL 1170	265.05 ± 1.0 ppmv
CMDL 1218	302.29 ± 0.1 ppmv
CMDL 1342	351.17 ± 0.1 ppmv
CMDL 1180	404.89 ± 0.1 ppmv
CMDL 1167	452.22 ± 1.0 ppmv
CMDL 1154	500.82 ± 1.0 ppmv
Keeling 76911	363.07 ± 0.3 ppmv

Tab. 7 CO<sub>2</sub>-Gehalte der im Rahmen der internationalen Interkalibrierung von pCO<sub>2</sub>-Systemen gemessenen CMDL- und Keeling-Standardgase.

**Experiment 1:** In Abb. 18 ist die Abweichung der gemessenen von den "wahren" Gehalten gegen die CO<sub>2</sub>-Gehalte der Standardgase für zwei unterschiedliche Kalibrierungen (mit CMDL 1167 bzw. 1342) aufgetragen. Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte ist sehr hoch. Die Standardabweichung liegt bei den einzelnen Analysen zwischen 0.05 und 0.17 ppmv bei einer Anzahl von  $n = 10-37$  1-Min-Mittelwerten. Die dargestellten Fehlerbalken ergeben sich aus der Summe der Standardabweichung der Messung und des absoluten Fehlers des jeweiligen Standardgases. Die Abweichungen von den "wahren" Werten zeigen einen linearen Verlauf und nehmen mit zunehmender Differenz zwischen CO<sub>2</sub>-Gehalt des Meß- und des Kalibriergases zu. Trotz der Vorkalibrierung des NDIR-Gerätes mit einem individuellen

Polynom 5. Grades zeigte sich, daß bei der standardmäßigen Kalibrierung mit einem einzigen Standardgas (plus Nullgas) keine vollkommene Anpassung von Steigung und Kurvenverlauf der Detektorresponse erreicht wird. Dieses und später durchgeführte analoge Experimente zeigen jedoch, daß die Abweichung bei hoher Reproduzierbarkeit im betrachteten Bereich systematisch ist. So läßt sich aus diesem Experiment aus der linearen Regression der Datenpunkte (Abweichung vs. CO<sub>2</sub>-Gehalt) mit guter Korrelation ( $R^2 = 0.965-0.997$ ) aus der mittleren Steigung ( $-0.0205$ ) eine Korrekturfunktion, beruhend auf dem jeweiligen CO<sub>2</sub>-Gehalt des Kalibriergases, berechnen (vgl. Abb. 18), durch die der systematische Fehler gut kompensiert wird.



**Abb. 18** Ergebnisse der Meßreihe von CMDL-Standardgasen. Aufgetragen ist die Abweichung der gemessenen von den "wahren" Werten in Abhängigkeit der CO<sub>2</sub>-Gehalte der Standardgase. Die beiden Regressionsgeraden sind mit Steigung und Bestimmtheitsmaß eingezeichnet.

Für die Systemkalibrierung während der Meßkampagnen wurde aus diesen Ergebnissen die Konsequenz gezogen, zur Kalibrierung ein Standardgas mit einem CO<sub>2</sub>-Gehalt zu verwenden, der etwa im oberen Drittel des typischerweise zu erwartenden Meßwertebereichs liegt (hier etwa 330-340 ppmv). Zudem wurde die mittlere Steigung der Abweichungsgeraden als Korrekturfunktion, basierend auf dem jeweiligen Kalibriergas, in die Berechnung aller pCO<sub>2</sub>-Daten einbezogen (ab METEOR-Reise 30-2).

**Experiment 2:** Dieses Experiment wurde mit dem Keeling-Standard 76911 durchgeführt (Kalibriergas CMDL 1180 = 404.89 ppmv). Das Gas wurde zu diesem Zweck durch einen in die Zuleitung zum NDIR-System zwischengeschalteten LI-COR LI-610 Taupunktgenerator geführt, um einen definierten Taupunkt einzustellen. Abb. 19 zeigt neben der zu erwartenden positiven Abweichung für die Messung des trockenen Standardgases (+0.43 ppmv) eine variable Abweichung bei der Feuchtmessung. Für den untersuchten Taupunktbereich von 15 bis 21 °C ergaben sich Abweichungen zwischen gemessenen und realen Werten von -0.47 bis +0.46 ppmv. Die Meßwerte wurden nicht nach der aus Experiment 1 gewonnenen Korrekturfunktion korrigiert. Der beobachtete "offset" bei der Trockenmessung beruht auf der zuvor diskutierten unvollständigen Anpassung des Polynoms der Urkalibrierung an die Detektorresponse.

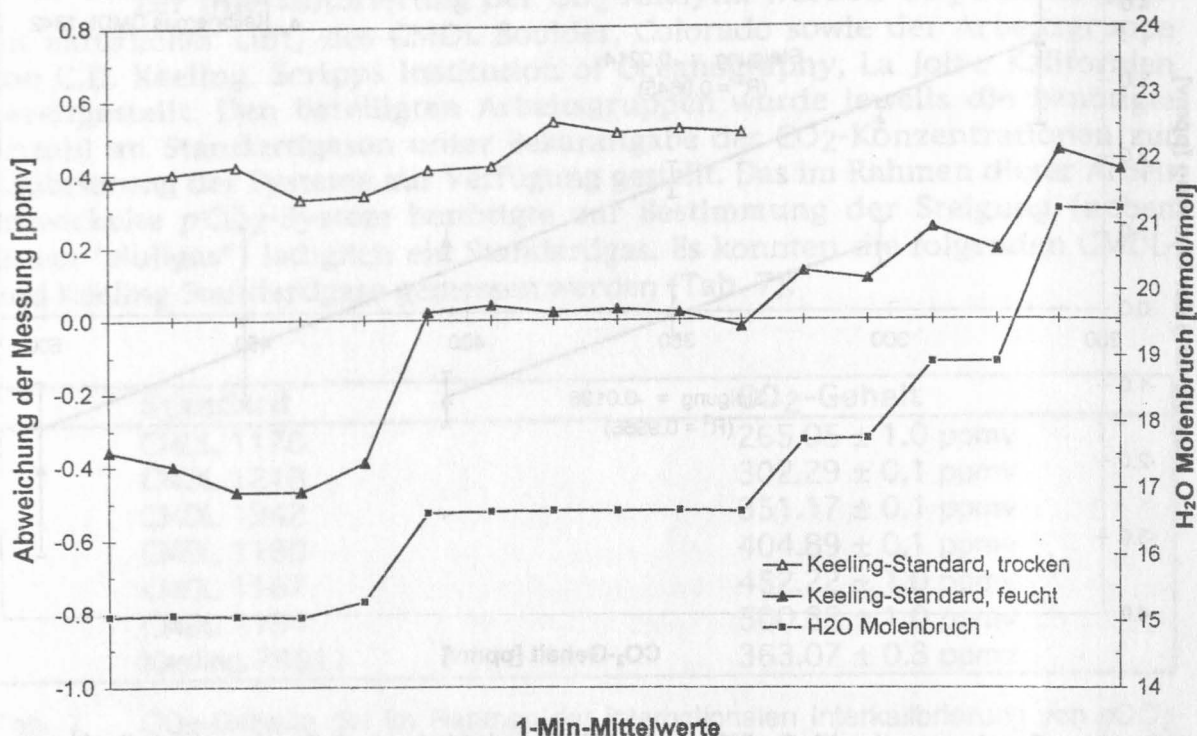


Abb. 19 Ergebnisse der Meßreihe mit trockenem und feuchtem Keeling-Standardgas. Aufgetragen ist die Abweichung der gemessenen 1-Minuten-Mittelwerte vom "wahren" Wert. Zusätzlich ist der gemessene H<sub>2</sub>O-Molenbruch eingezeichnet.

**Experimente 3+4:** Alle beprobten Wasserreservoirs wurden durch eine kräftige Zirkulation gut durchmischt, um einen konstanten, einheitlichen  $p\text{CO}_2$  zu gewährleisten. Die zur Atmosphäre geöffneten Reservoirs zeigten eine Veränderung des  $p\text{CO}_2$  durch den stattfindenden Netto-Gasaustausch mit der Atmosphäre sowie Temperaturveränderungen während des Experiments. Bei den Wassersäcken konnte durch die Unterbindung des Gasaustausches (kein Headspace) die Drift des  $p\text{CO}_2$  auf den Temperatureffekt beschränkt



werden. Die für die Temperaturkorrektur der Meßwerte verwendeten Temperaturfühler sowie die Außendruckfühler aller teilnehmenden Systeme wurden zuvor gegen Referenzsysteme kalibriert, um den Fehlerbeitrag durch diese Messungen zu minimieren. Die Meßwerte wurden zur direkten Vergleichbarkeit auf eine vereinbarte Bezugstemperatur korrigiert. Die Ergebnisse aus Experiment 4 sind stellvertretend für die durchgeführten Experimente in Abb. 20 dargestellt.

Die Equilibratortemperatur spiegelt gut den Verlauf des Experiments 4 wider. Nach einer kurzen Startphase mit Meerwasser aus dem offenen Tank (ca. 19.5 °C) wird auf den Wassersack 1 (ca. 21.7 °C) umgeschaltet, dem nach etwa 1 Stunde der nur leicht kältere Wassersack 2 folgt. Beendet wird das Experiment wiederum mit dem inzwischen leicht aufgewärmten offenen Tank (ca. 20.2 °C). In den einzelnen Phasen des Experiments stellt sich eine recht stabile Temperatur ein, die aufgrund fehlenden Gasaustausches und eines homogenen Wasserreservoirs einen einheitlichen Wert des  $p\text{CO}_2$  bedingt. Der gemessene  $p\text{CO}_2$  hingegen zeigt einen sehr unruhigen Verlauf. Auffällig sind die auch in den anderen Experimenten regelmäßig auftretenden  $p\text{CO}_2$ -Sprünge von 5-10  $\mu\text{atm}$ . Der Wechsel zwischen den beiden unterschiedlichen Wasserreservoirs von Wassersack 1 und 2 ist zwar scharf und deutlich markiert (vgl. Regressionsgeraden in Abb. 20), dennoch kann das überlagerte Rauschen nur als Artefakt interpretiert werden, da bei den Parallelmessungen anderer Gruppen kein in diesem Umfang verrauschtes Signal festgestellt wurde und zudem der pH-Wert während des gesamten Experiments einen ruhigen Verlauf zeigte. Es mußte daher von einem systematischen Fehler des Systems ausgegangen werden. Das bereits unmittelbar zuvor während der ALKOR-Reise 60-2 beobachtete unruhige Signal konnte durch dieses Experiment im direkten Vergleich mit parallel betriebenen anderen Systemen bestätigt werden.

Die Absolutwerte der Messungen lagen ca. 15  $\mu\text{atm}$  unter dem Mittelwert der Messungen der anderen Arbeitsgruppen und damit weit außerhalb der Standardabweichung dieses Mittelwertes aller Systeme von < 5  $\mu\text{atm}$  (ein offizieller Datenbericht des Workshops liegt noch nicht vor). Da der Meerwasser- $p\text{CO}_2$  während des Experiments beständig höher war als der  $p\text{CO}_2$  der Umgebungsluft, mußte von einer kontinuierlichen Kontamination des Meßgases durch Außenluft ausgegangen werden. Diese Beobachtung steht mit den systematischen Abweichungen während der ALKOR-Reise 66-2 im Einklang. Dort wurden bei einem unter dem  $p\text{CO}_2$  der Umgebungsluft liegenden Meerwasser- $p\text{CO}_2$  durchweg zu hohe Meßwerte gefunden. Die Zeitkonstante des Equilibrators konnte auch nach diesen Experimenten auf < 2 min geschätzt werden.



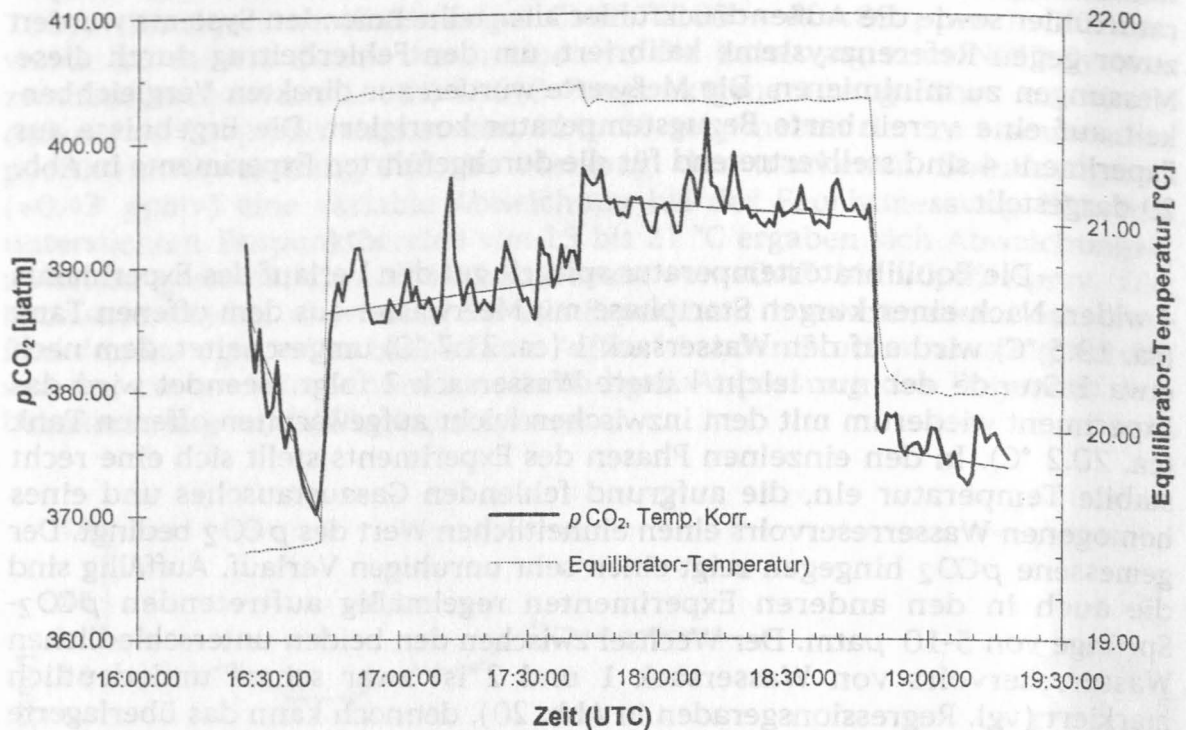


Abb. 20 Ergebnisse des  $p\text{CO}_2$ -Workshops (Experiment 4): neben dem Verlauf des  $p\text{CO}_2$  und der Equilibrator-temperatur ist die lineare Regression der  $p\text{CO}_2$ -Messungen für die jeweiligen Reservoirs dargestellt.

#### 4.2.1.3 VALDIVIA-Reise 148-2 (Interkalibrierung auf See)

Als Konsequenz aus dem während der ALKOR-Reise 66-2 sowie der internationalen Interkalibrierung von  $p\text{CO}_2$ -Systemen beobachteten systematischen Fehler wurde eine intensive Fehlersuche am System durchgeführt, bei der ein Gasleck im Unterdruckbereich des Meßkreises gefunden wurde, das zu einem kontinuierlichen Einstrom von Raumluft in das System führte. Da das System während der ALKOR-Reise 66-2 in einem Labor betrieben wurde, in dem ein deutlich höherer  $p\text{CO}_2$  herrschte, ist die beobachtete positive Abweichung der Meßwerte von den aus  $C_T$  und  $A_T$  berechneten Werten durch die Kontamination mit Raumluft gut zu erklären. Der zunächst überraschende gegenläufige Trend während der Interkalibrierung in Kalifornien, der sich in zu kleinen  $p\text{CO}_2$ -Werten äußerte, wird angesichts der Betriebsbedingungen ebenso verständlich, da das System im Freien betrieben wurde und der Meerwasser- $p\text{CO}_2$  (ca. 410  $\mu\text{atm}$ ) deutlich über dem atmosphärischen  $p\text{CO}_2$  (ca. 355  $\mu\text{atm}$ ) lag. Das Meerwassersignal wurde demzufolge mehr oder minder stark durch Außenluft verdünnt.

Nach der Fehlerbehebung sollte durch eine kleine Interkalibrierung auf See die Vergleichbarkeit des Systems beurteilt werden. Das System wurde

zu diesem Zweck während des letzten Fahrtabschnitts der VALDIVIA-Reise 148-2 parallel zu einem ähnlichen  $p\text{CO}_2$ -System des Instituts für Ostseeforschung Warnemünde (IOW, H. THOMAS, B. SCHNEIDER) betrieben (KÖRTZINGER *et al.* 1995).

Die Versorgung der Systeme mit einem kontinuierlichen Strom von Oberflächenwasser wurde durch eine Tauchpumpe im hydrographischen Schacht des Forschungsschiffes gewährleistet. Unmittelbar am Ort der Probenahme in ca. 4 m Tiefe war eine T/S-Sonde zur Messung von Temperatur und Salzgehalt installiert. Die Seewasserleitung in die Laborräume wurde zur Minimierung von Temperaturänderungen thermisch isoliert. Die Trennung der Seewasserzuleitungen erfolgte erst unmittelbar vor dem Eintritt in die beiden  $p\text{CO}_2$ -Systeme, um unterschiedliche Leitungseffekte auszuschließen. Zur Kalibrierung der Systeme wurden  $\text{CO}_2$ /Luft-Standards verwendet, deren  $\text{CO}_2$ -Gehalte unmittelbar zuvor am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg mit hoher Genauigkeit bestimmt worden waren ( $\pm 0.3$  ppmv).

Das Konzept der beiden Systeme ist weitgehend vergleichbar (Durchflußequilibrator vom Fritten-Typ unter Atmosphärendruck, rezirkulierender Gasstrom, NDIR-Messung ohne Gastrocknung mit LI-6262 Gas Analyzer). Die Aufbereitung der Rohdaten wurde nach einem identischen Verfahren durchgeführt, das folgende Komponenten enthielt: Korrektur der Meßwerte bezüglich Temperatur- und Druckänderung, Verdünnung der Gasphase durch Wasserdampf sowie Druckverbreiterung durch Wasserdampf. Zur Berechnung des  $p\text{CO}_2$  wurden einheitlich die Luftdruckdaten des schiffseigenen meteorologischen Sensors verwendet. Die Korrektur der gewonnenen  $p\text{CO}_2$ -Daten wurden, basierend auf den Equilibrator- und *in situ*-Temperaturen, nach einer einfachen empirischen Beziehung von TAKAHASHI *et al.* (1993) durchgeführt. Ziel dieser identischen mathematischen Behandlung der Daten war es, etwaige Einflüsse verschiedener Korrekturbeziehungen zu eliminieren.

Während des 21-stündigen Experiments wurde ein Oberflächenchnitt durch die Nordsee von Nordjütland bis in die Elbe gewonnen (vgl. Lage des Transects A-B in Abb. 21).

Die beiden  $p\text{CO}_2$ -Datensätze für den Transect A-B sind in Abb. 22 gegen die Zeitachse dargestellt. Diese Auftragung wurde der üblichen Auftragung gegen die geographische Position vorgezogen, um die 1-Min-Mittelwerte äquidistant darstellen zu können. Trotz der zu beobachtenden starken, kleinräumigen Variabilität des  $p\text{CO}_2$  zwischen 230 und über 400  $\mu\text{atm}$  (bis über 700  $\mu\text{atm}$  im Elbeästuar) zeigen die beiden  $p\text{CO}_2$ -Kurven einen qualitativ und quantitativ nahezu identischen Verlauf. Die zu beobachtenden Abweichungen betragen im Mittel 0.15  $\mu\text{atm}$  (IFM:  $310.32 \pm 29.59$   $\mu\text{atm}$ ; IOW:  $310.16 \pm 29.79$   $\mu\text{atm}$ ), was klar dafür spricht, daß zwischen beiden Systemen keine systematische Abweichung besteht. Die Standardabweichung der Differenzen der 1-Min-Mittelwerte liegt bei 1.2  $\mu\text{atm}$ . Neben dem  $p\text{CO}_2$  des Oberflächenwassers ist der von beiden Systemen gemessene  $p\text{CO}_2$  in der Atmosphäre (Luftleitung vom Peildeck in ca. 10 m Höhe) aufgetragen. Die mittlere

Abweichung während der gemeinsamen Meßperiode beträgt  $0.40 \mu\text{atm}$  (IFM:  $342.24 \pm 0.11 \mu\text{atm}$ ; IOW:  $341.84 \pm 0.35 \mu\text{atm}$ ).

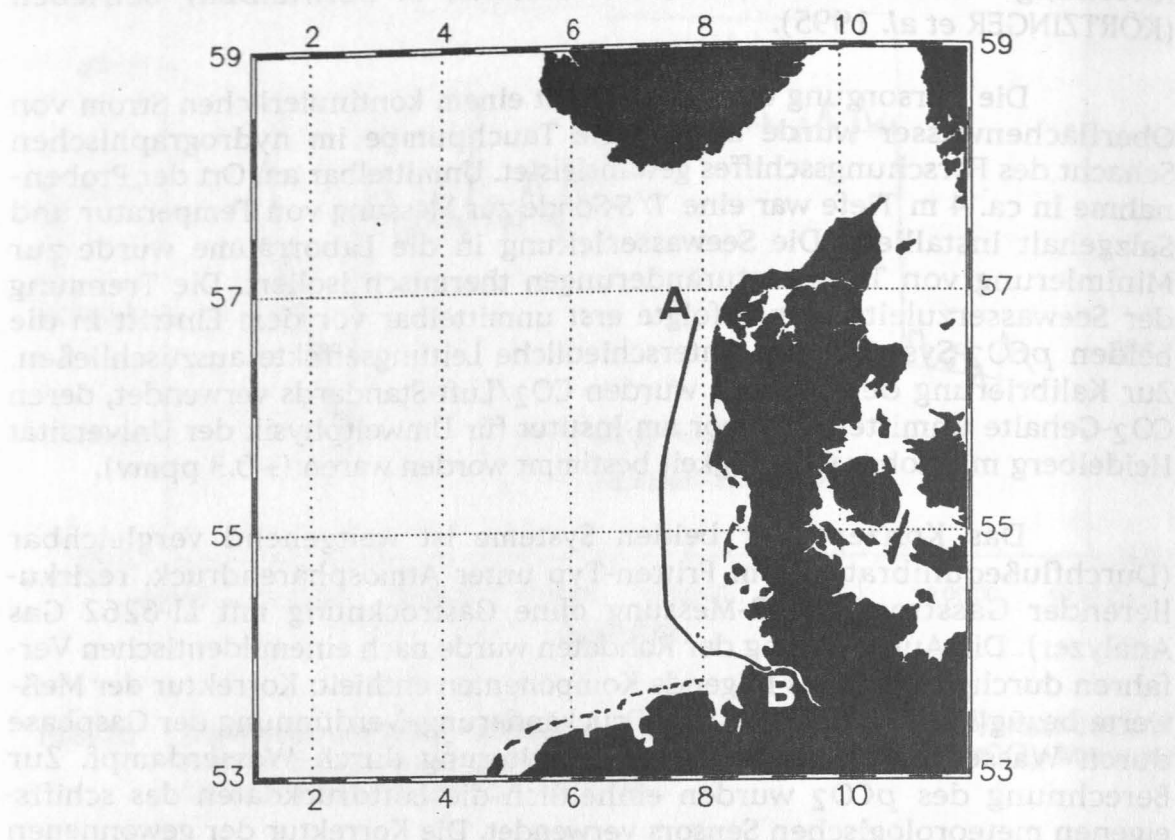
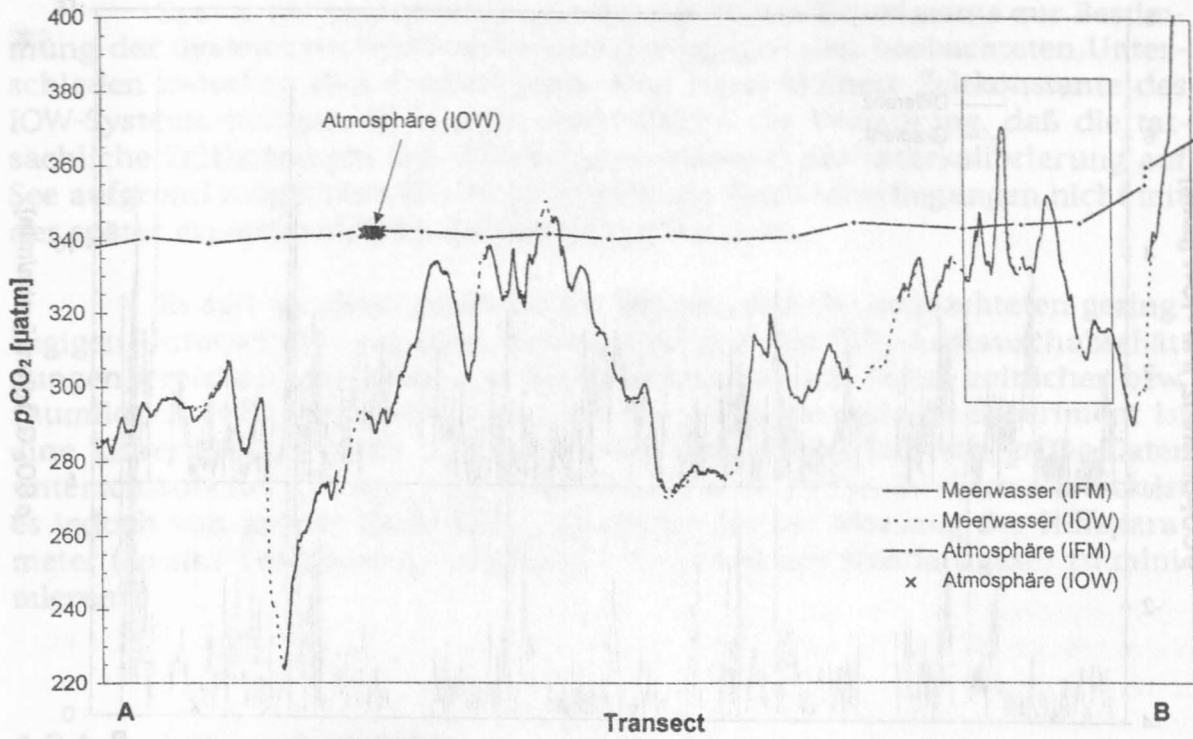


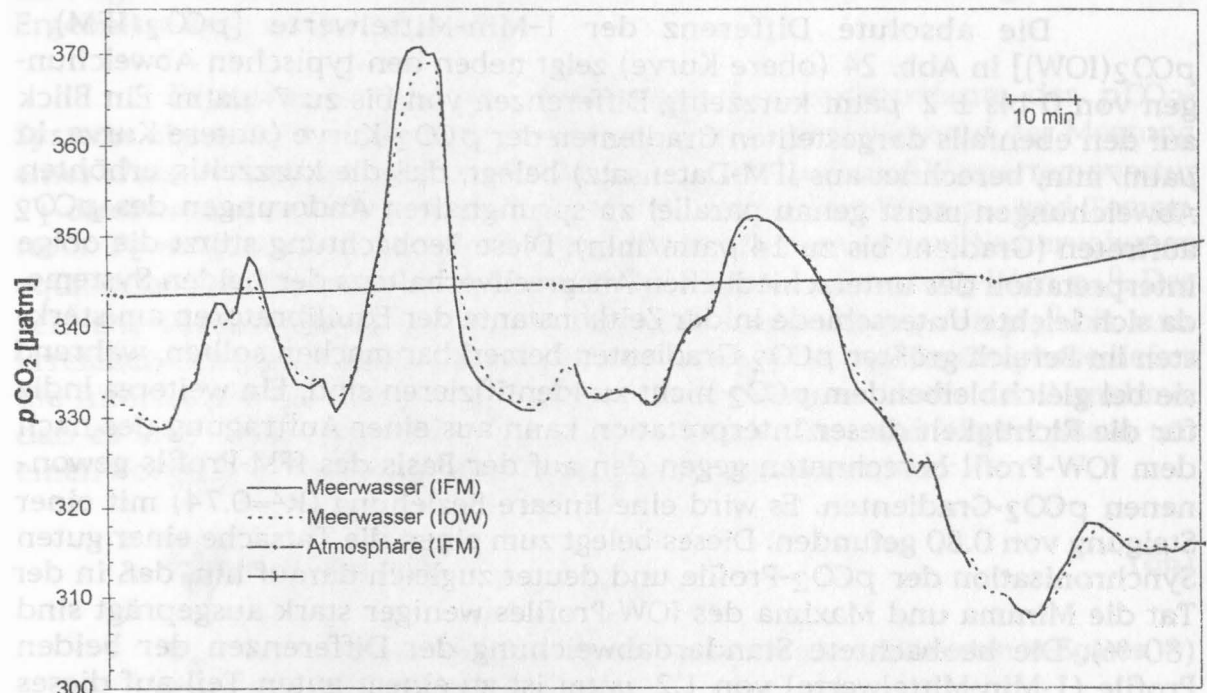
Abb. 21 Lage des Transects A-B des  $p\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser in der östlichen Nordsee (VALDIVIA-Reise 148-2, September 1994).

Die ausgezeichnete Übereinstimmung bis in die "Feinstruktur" der  $p\text{CO}_2$ -Profile ist in Abb. 23 gut zu erkennen. Dargestellt ist ein Ausschnitt von 165 min aus dem über 21 h aufgenommenen Gesamtprofil (vgl. Lage der Vergrößerung in Abb. 22). Die beiden  $p\text{CO}_2$ -Kurven weisen in diesem Ausschnitt eine maximale Abweichung von ca.  $3 \mu\text{atm}$  auf. Eine genauere Betrachtung der Kurvenverläufe deutet auf ein leicht unterschiedliches Ansprechverhalten der Systeme und damit auf eine unterschiedliche Zeitkonstante der beiden Equilibratortypen hin. So erreicht die Kurve des IFM-Systems durchweg geringfügig größere Maxima und kleinere Minima. Zudem ist die Kurvensteigung während des  $p\text{CO}_2$ -Anstiegs (-Abfalls) größer (kleiner). Das IOW-System neigt hingegen dazu, die "Peaks" nicht in gleicher Höhe zu erfassen und das Signal leicht zu nivellieren. Dieser beobachtete Effekt spricht für eine kleinere Zeitkonstante des IFM-Systems und damit für eine sehr effektive Equilibration des Gasstroms.





**Abb. 22** Superposition der mit dem IFM- und IOW-System auf dem Transect A-B gewonnenen  $p\text{CO}_2$ -Profile in Atmosphäre und Meerwasser (VALDIVIA-Reise 148-2). Alle dargestellten Meßwerte sind 1-Min-Mittelwerte.



**Abb. 23** Ausschnitt von 165 min Dauer mit der "Feinstruktur" der  $p\text{CO}_2$ -Kurven (Lage der Vergrößerung entsprechend Kasten in Abb. 22).

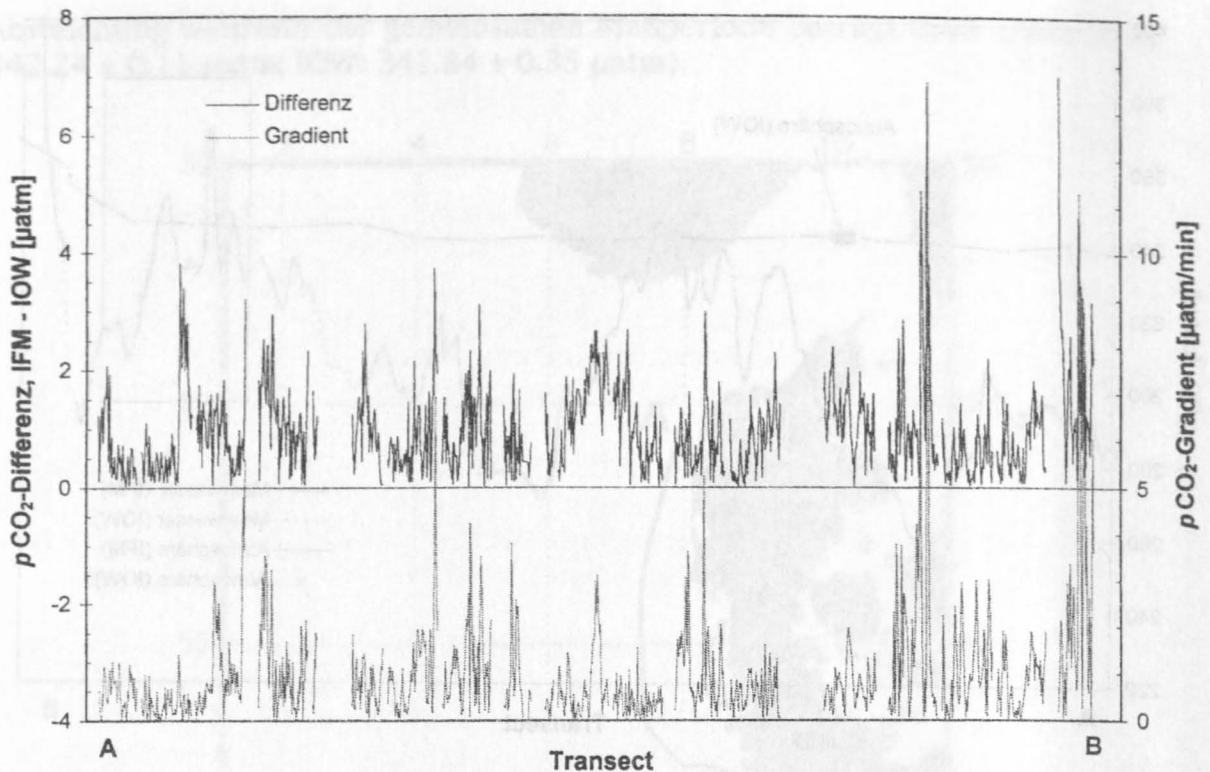


Abb. 24 Überlagerung von absoluter Differenz der 1-Min-Mittelwerte beider  $p\text{CO}_2$ -Profile und absolutem  $p\text{CO}_2$ -Gradient (berechnet auf IFM-Profil).

Die absolute Differenz der 1-Min-Mittelwerte [ $p\text{CO}_2(\text{IFM}) - p\text{CO}_2(\text{IOW})$ ] in Abb. 24 (obere Kurve) zeigt neben den typischen Abweichungen von 0 bis  $\pm 2 \mu\text{atm}$  kurzzeitig Differenzen von bis zu  $7 \mu\text{atm}$ . Ein Blick auf den ebenfalls dargestellten Gradienten der  $p\text{CO}_2$ -Kurve (untere Kurve, in  $\mu\text{atm}/\text{min}$ , berechnet aus IFM-Datensatz) belegt, daß die kurzzeitig erhöhten Abweichungen meist genau parallel zu sprunghaften Änderungen des  $p\text{CO}_2$  auftreten (Gradient bis zu  $14 \mu\text{atm}/\text{min}$ ). Diese Beobachtung stützt die obige Interpretation des unterschiedlichen Ansprechverhaltens der beiden Systeme, da sich leichte Unterschiede in der Zeitkonstante der Equilibratoren am stärksten im Bereich größter  $p\text{CO}_2$ -Gradienten bemerkbar machen sollten, während sie bei gleichbleibendem  $p\text{CO}_2$  nicht zu identifizieren sind. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit dieser Interpretation kann aus einer Auftragung des nach dem IOW-Profil berechneten gegen den auf der Basis des IFM-Profils gewonnenen  $p\text{CO}_2$ -Gradienten. Es wird eine lineare Beziehung ( $R^2=0.74$ ) mit einer Steigung von 0.80 gefunden. Dieses belegt zum einen die Tatsache einer guten Synchronisation der  $p\text{CO}_2$ -Profile und deutet zugleich darauf hin, daß in der Tat die Minima und Maxima des IOW-Profiles weniger stark ausgeprägt sind (80 %). Die beobachtete Standardabweichung der Differenzen der beiden Profile (1-Min-Mittelwerte) von  $1.2 \mu\text{atm}$  ist zu einem guten Teil auf dieses unterschiedliche Ansprechverhalten bei gleichzeitig hoher Variabilität des vorgefundenen Meerwasser- $p\text{CO}_2$  zurückzuführen.

Später bei beiden Systemen durchgeführte Experimente zur Bestimmung der Systemzeitkonstanten konnten entgegen den beobachteten Unterschieden zwischen den Profilen sogar eine etwas kleinere Zeitkonstante des IOW-Systems belegen. Es besteht dabei jedoch die Vermutung, daß die tatsächliche Zeitkonstante des IOW-Systems während der Interkalibrierung auf See aufgrund möglicherweise nicht identischer Betriebsbedingungen nicht mit der später experimentell bestimmten übereinstimmt.

Es soll an dieser Stelle betont werden, daß die beobachteten geringfügigen Unterschiede vor dem Hintergrund globaler CO<sub>2</sub>-Austauschabschätzungen irrelevant sind und erst bei Prozeßstudien mit hoher zeitlicher bzw. räumlicher Auflösung zum Tragen kommen. Das dargestellte Experiment ist eine klarer Beleg für die mögliche hohe Vergleichbarkeit von pCO<sub>2</sub>-Daten unterschiedlicher Systeme (vgl. KÖRTZINGER *et al.* 1995). Zu diesem Zweck ist es jedoch von großer Wichtigkeit, die Fehler bei der Messung der Hilfsparameter (*in-situ*-Temperatur, Luftdruck, CO<sub>2</sub>-Gehalt der Standardgase) zu minimieren.

#### 4.2.1.4 Laborexperimente

Zwei größere Laborexperimente wurden mit dem pCO<sub>2</sub>-System durchgeführt, um 1.) die Zeitkonstante des Systems zu bestimmen und 2.) die Wirksamkeit der Wasserdampfkorrektur (Stoßverbreiterung) zu kontrollieren. Im folgenden sollen die jeweiligen Versuchsaufbauten und die gewonnenen Ergebnisse kurz dargestellt werden.

**Experiment 1:** Zur Bestimmung der Zeitkonstante des pCO<sub>2</sub>-Systems eignet sich ein Stufenexperiment. Hierbei wird während der Messung eines Wasservolumens mit konstantem pCO<sub>2</sub>-Wert  $p_a^0$  und Wassertemperatur  $T_1$  direkt auf ein zweites Wasservolumen mit dem pCO<sub>2</sub>-Wert  $p_w$  und Temperatur  $T_2$  umgeschaltet. Das System war zuvor mit dem ersten Wasservolumen equilibriert, die Gasphase hatte demzufolge ebenfalls den pCO<sub>2</sub>-Wert  $p_a^0$ . Der zeitliche Verlauf der Änderung des aktuellen Meßwerts  $p_a$  von  $p_a^0$  bis zum Erreichen des neuen Equilibriums mit dem pCO<sub>2</sub>-Wert  $p_w$  der Gasphase liefert die Information für die Bestimmung der Zeitkonstante. Unter der Annahme, daß es sich beim Austausch von CO<sub>2</sub> zwischen Gas- und Wasserphase um einen Vorgang 1. Ordnung handelt, läßt sich formulieren (86):

$$\frac{dp_a}{dt} = k(p_w - p_a) \quad (86)$$

- $p_a$  = aktueller pCO<sub>2</sub> der ersten Probe und des equilibrierten Meßgases  
 $p_w$  = pCO<sub>2</sub> der zweiten Probe  
 $1/k$  = Zeitkonstante der Reaktion

Der gemessene  $p_a$  läßt sich durch Integration von Gleichung (86) in folgender Weise mit der Konstanten  $k$  des Zeitgesetzes 1. Ordnung in Beziehung setzen (87):

$$p_a = p_w + (p_{a^0} - p_w) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (87)$$

$$p_{a^0} = p_{CO_2} \text{ der ersten Probe sowie des Meßgases zum Zeitpunkt } t=0$$

Durch logarithmische Auftragung der Meßwerte gegen die Zeit (88) kann aus der Steigung ein Wert für  $k$  ermittelt werden:

$$-\ln \left( \frac{p_a - p_w}{p_{a^0} - p_w} \right) = k \cdot t \quad (88)$$

Die auf diese Weise ermittelte Zeitkonstante ( $1/k$ ) ist keine reine Equilibratorzeitkonstante, sondern repräsentiert die Trägheit des gesamten  $p_{CO_2}$ -Systems. Die beiden Proben wurden jeweils ohne "headspace" in Wassersäcken à 20 L Volumen bereitgestellt. Es konnte auf diese Weise jeglicher  $CO_2$ -Austausch mit der Atmosphäre während der langsamen Entleerung der Behälter verhindert und damit Proben mit konstantem  $p_{CO_2}$  ( $1\sigma = 0.13$ - $0.30 \mu\text{mol/mol}$ ) vorgelegt werden. Die gut durchmischten Probenvolumina wurden mit unterschiedlichen Werten von  $p_{CO_2}$  ( $\Delta p_{CO_2} = 62$ - $171 \mu\text{mol/mol}$ ) und Wassertemperatur ( $\Delta T = 0.35$ - $0.98^\circ\text{C}$ , Absolutwerte nahe bei Raumtemperatur) angesetzt. Die Meßwerte wurden während des Experiments in 6s-Abständen abgefragt und als 12s-Mittelwerte (aus je 2 Messungen) gespeichert. Die Wasserflußrate lag in den 3 durchgeführten Versuchsläufen zwischen 1.6 und 2.1 L/min (jeweils  $\pm 0.1$ ), was den normalen Betriebsbedingungen entspricht. Die Zeitachse (in s) der Abb. 25 und 26 ist so gewählt, daß der Nullpunkt am Zeitpunkt der Umschaltung (minus Totzeit des Versuchsaufbaus) liegt, also etwa dem Eintreffen der zweiten Probe am Kolonnenkopf entspricht.



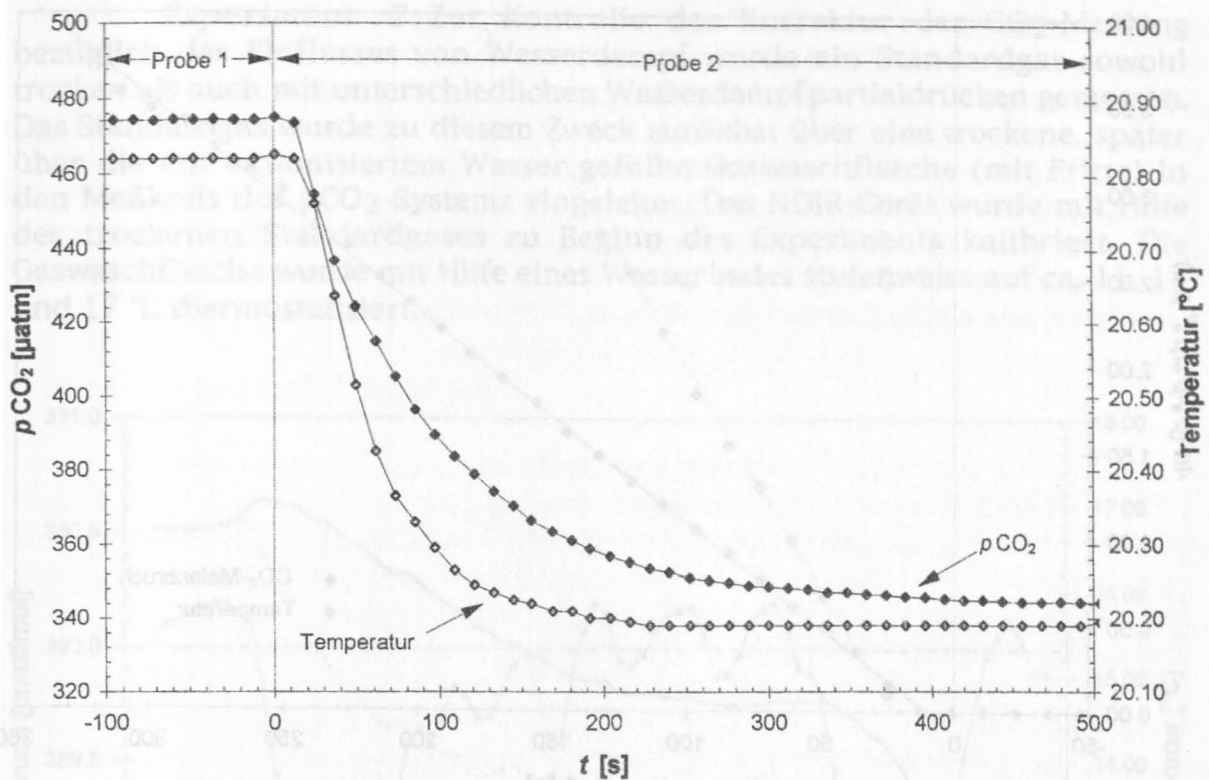


Abb. 25 Auftragung der 12s-Mittelwerte von  $\text{CO}_2$ -Molenbruch und Wassertemperatur während des Stufenexperiments. Der Nullpunkt der Zeitachse entspricht dem Eintreffen der zweiten Probe am Kolonnenkopf des Equilibrators.

In Abb. 25 sind  $p\text{CO}_2$  und  $T$  gegen die Experimentzeitachse für einen  $p\text{CO}_2$ -Sprung von  $130.7 \mu\text{mol/mol}$  und einen Temperatursprung von  $0.62^\circ\text{C}$  aufgetragen. Die Temperatur erlaubt unter der Annahme konservativen Verhaltens über die Verfolgung der zeitlichen Änderung eine Aussage über den Austausch der beiden Proben im Equilibrator. Erwartungsgemäß erreicht die Temperatur rascher den stabilen Endwert der zweiten Probe als der  $p\text{CO}_2$ . Die unterschiedliche Folgegeschwindigkeit ergibt sich aus der Dauer der Meßgasequilibration. Abb. 26 stellt die logarithmische Auftragung der Meßwerte entsprechend Gleichung (88) gegen die Zeitachse sowie die Regressionsgeraden für die Temperatur- und  $p\text{CO}_2$ -Änderung dar. Die Zeitkonstante ( $1/k$ ) beträgt aufgrund der Berechnungen aus drei Versuchsdurchgängen  $75 \text{ s} (\pm 6)$  für  $p\text{CO}_2$  und  $42 \text{ s} (\pm 4)$  für  $T$ . Auf den ersten Blick ungewöhnlich ist die Beobachtung, daß die Temperaturänderung um etwa  $10 \text{ s}$  gegenüber der  $p\text{CO}_2$ -Änderung verzögert eintritt (vgl. Schnittpunkte der Regressionsgeraden mit der Abszisse). Dieser Effekt beruht vermutlich darauf, daß die Temperaturmessung in der Kammer im unteren Teil des Equilibrators erfolgt, während das Meßgas am Kolonnenkopf abgeführt wird und damit bereits früher mit dem Stufensignal in Berührung kommt. Entsprechend der unterschiedlichen Zeitkonstanten für  $p\text{CO}_2$  und  $T$  ist diese Verzögerung bereits nach ca.  $5 \text{ s}$  kompensiert (Schnittpunkt der beiden Regressionsgeraden).



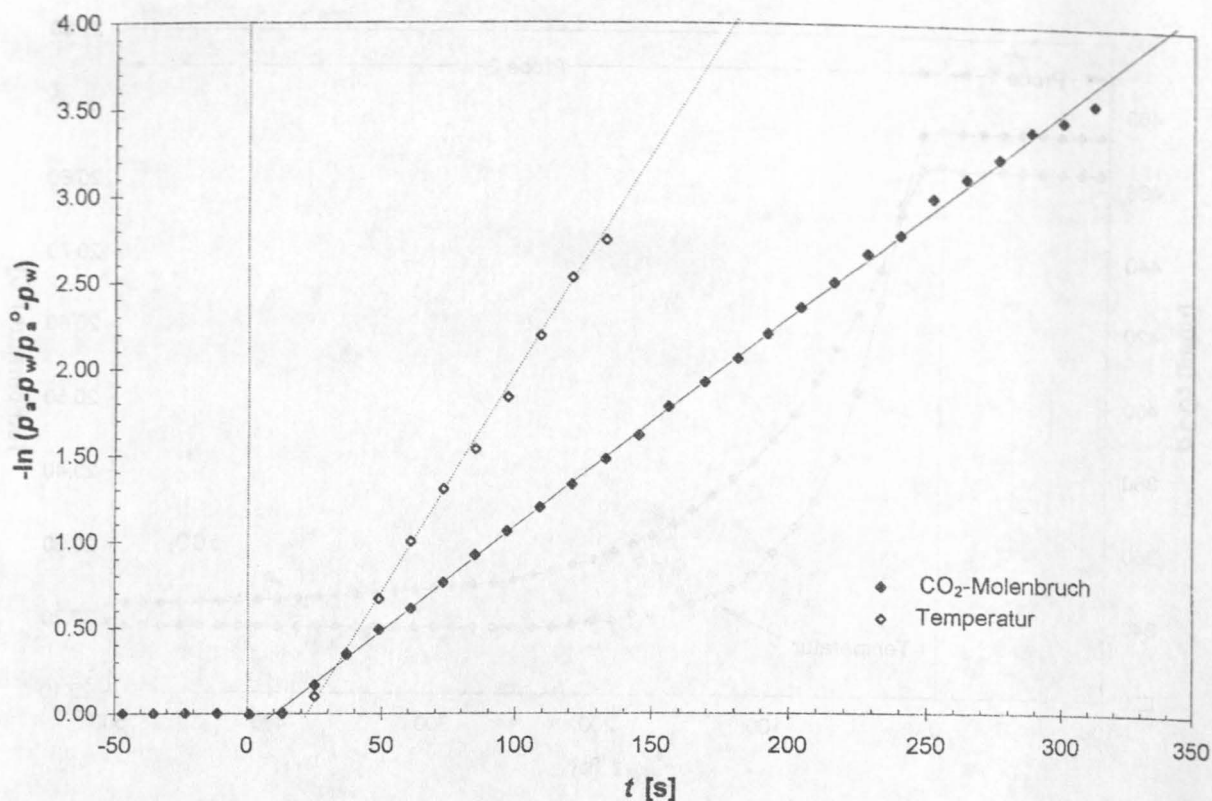


Abb. 26 Auftragung von  $-\ln(p_a - p_w / p_a^0 - p_w)$  gegen die Experimentzeitachse (analog für  $T$ ). Dargestellt sind auch die Regressionsgeraden für die beiden Parameter.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die a-priori Annahme eines Zeitgesetzes 1. Ordnung gerechtfertigt war und das Zeitverhalten des Equilibrators bezüglich  $p\text{CO}_2$  (und  $T$ ) sehr gut durch einen exponentiellen Verlauf beschrieben werden kann. Die für typische Betriebsbedingungen und bei unterschiedlich großen Sprüngen bestimmte Zeitkonstante ließ sich durch das Experiment recht genau ermitteln. Das System ist den Experimenten zufolge in der Lage, selbst einem steilen  $p\text{CO}_2$ -Gradient rasch zu folgen. Die Differenz zwischen zwei 12s-Mittelwerten lag dabei maximal bei  $24 \mu\text{mol/mol}$  ( $= 2 \mu\text{mol/mol} \cdot \text{s}$ ).

Die in der Literatur beschriebenen Systeme weisen Zeitkonstanten zwischen etwa 3 min (COPIN-MONTEGUT 1985, SCHNEIDER *et al.* 1992, WANNINKHOF und THONING 1993) und  $\leq 10$  min (POISSON *et al.* 1993) auf. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte  $p\text{CO}_2$ -System zeichnet sich demzufolge mit  $75 \pm 6$  s durch eine sehr kleine Zeitkonstante aus und erlaubt damit die Auflösung selbst feinerer  $p\text{CO}_2$ -Strukturen im Ozean. Es eignet sich damit auch für die hochauflösende Registrierung des  $p\text{CO}_2$  im Rahmen von kleinräumigen Prozeßstudien.

**Experiment 2:** Zur Kontrolle der Korrektur der  $\text{CO}_2$ -Messung bezüglich des Einflusses von Wasserdampf wurde ein Standardgas sowohl trocken als auch mit unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken gemessen. Das Standardgas wurde zu diesem Zweck zunächst über eine trockene, später über die mit entionisiertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche (mit Fritte) in den Meßkreis des  $\text{pCO}_2$ -Systems eingeleitet. Das NDIR-Gerät wurde mit Hilfe des trockenen Standardgases zu Beginn des Experiments kalibriert. Die Gaswaschflasche wurde mit Hilfe eines Wasserbades stufenweise auf ca. 11, 14 und 17 °C thermostatisiert.

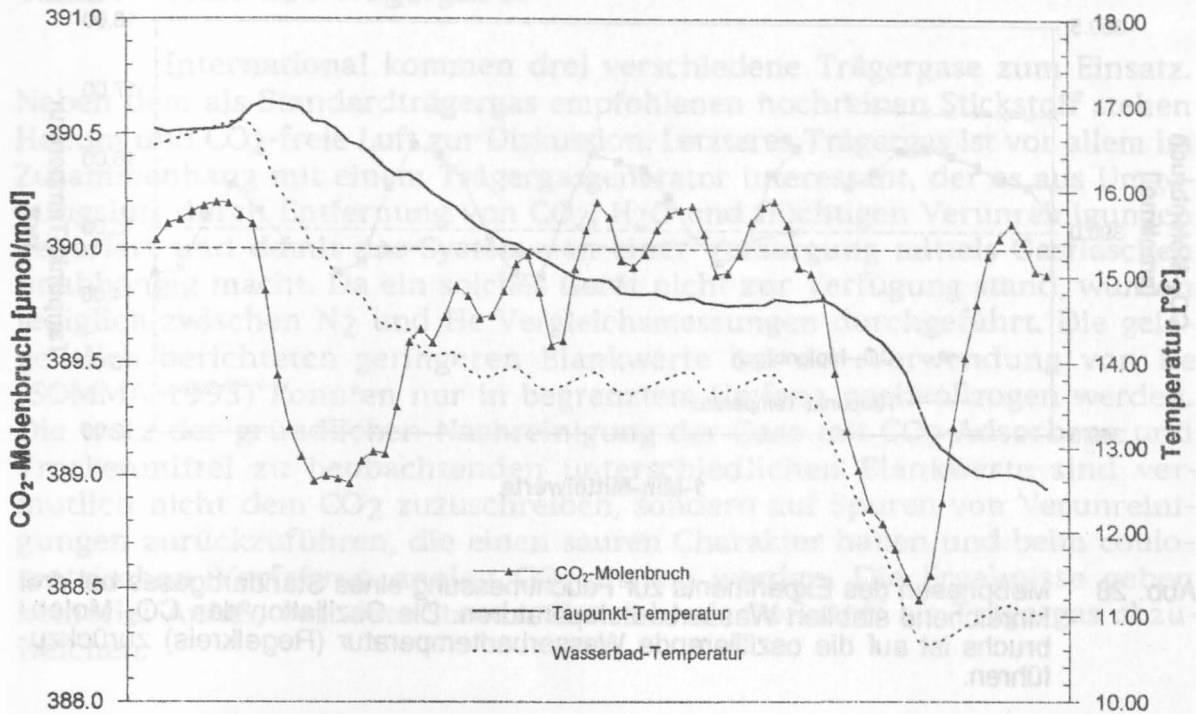


Abb. 27  $\text{CO}_2$ -Molenbruch, Taupunkttemperatur und Wasserbadtemperatur (jeweils 1-Min-Mittelwerte) während der Feuchtmessung eines Standardgases, aufgetragen gegen die Zeit. Die gestrichelte Linie entspricht dem  $\text{CO}_2$ -Molenbruch des Kalibrierungsgases.

Die gemessenen  $\text{CO}_2$ -Gehalte (1-Min-Mittelwerte) sind in Abb. 27 zusammen mit der Wasserbadtemperatur und der gemessenen Taupunkttemperatur des Meßgases gegen die Zeitachse aufgetragen. Die gestrichelte Linie markiert die Konzentration des Standardgases, mit dem das System unmittelbar zuvor (trocken) kalibriert worden war. Nach dem Abfallen der Wasserbadtemperatur wird ein deutlich zu kleiner  $\text{CO}_2$ -Gehalt von ca. 389  $\mu\text{mol/mol}$  gemessen, der nach Erreichen einer nahezu stabilen neuen Temperatur von 14 °C wieder den korrekten Meßwert von etwa 390  $\mu\text{mol/mol}$  erreicht. In diesem trägen Verhalten äußert sich eine Unzulänglichkeit des Experiments, die darin besteht, daß das erhebliche Wasservolumen in der Gaswaschflasche (ca. 500 mL) bei Temperaturänderungen ständig neu equilibriert

werden muß. So werden bei Temperaturniedrigung aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit merkliche Mengen an  $\text{CO}_2$  gelöst, die dem Standardgas entnommen werden. Erst wenn die Temperatur stabil und das Gleichgewicht erreicht ist, verändert das Standardgas nicht mehr seinen  $\text{CO}_2$ -Gehalt. Selbst die leichten Temperaturoszillationen bei ca.  $14^\circ\text{C}$  bilden sich im gemessenen  $\text{CO}_2$ -Gehalt in der erwarteten Richtung ab. Die oszillierenden Meßwerte sind daher auf den unperfekten Versuchsaufbau zurückzuführen. Die Abweichung der Messung vom wahren Wert lag in diesem Experiment bei wenigen Zehntel  $\mu\text{mol/mol}$ , wie ein Ausschnitt der stabilen Meßphasen in Abb. 28 zeigt.

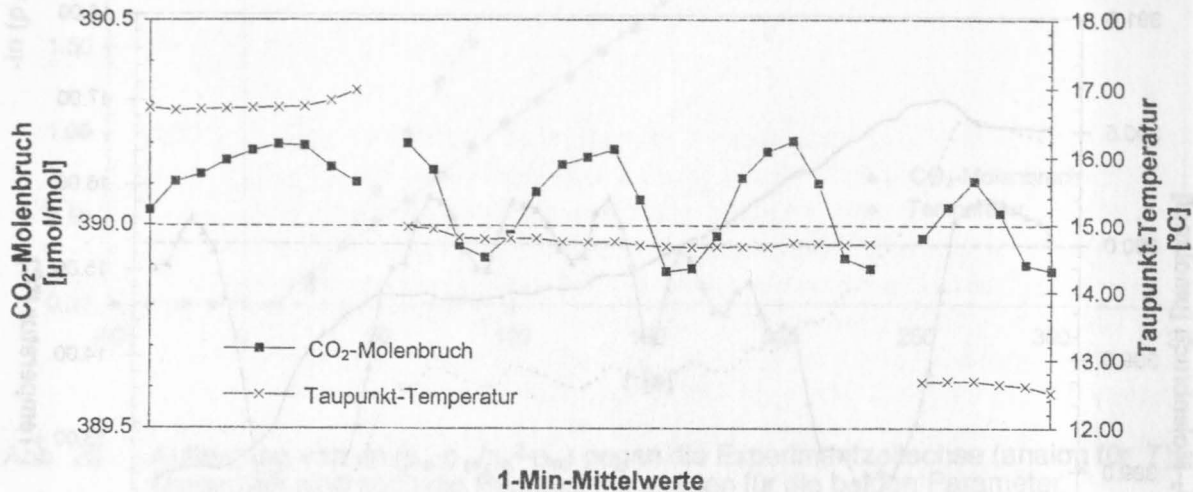


Abb. 28 Meßphasen des Experiments zur Feuchtmessung eines Standardgases bei drei hinreichend stabilen Wasserbadtemperaturen. Die Oszillation des  $\text{CO}_2$ -Molenbruchs ist auf die oszillierende Wasserbadtemperatur (Regelkreis) zurückzuführen.

Die Ergebnisse des Experiments belegen, daß die beschriebenen Korrekturfunktionen des NDIR-Gerätes greifen und eine genaue  $\text{CO}_2$ -Messung auch in feuchter Luft erlauben. Die vom Hersteller angegebene Genauigkeit von  $\leq \pm 1$  ppmv wird (unter Zuhilfenahme der auf der Basis von Standardmessungen aufgestellten Korrekturfunktion, vgl. Abb. 18) auch bei Feuchtmessung erreicht. Die Genauigkeit liegt nach den durchgeführten Experimenten und bei Anwendung des eigenen Korrekturfaktors für einen Bereich von etwa  $\pm 50$  ppmv um den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des verwendeten Kalibriergases bei  $\pm 0,5$  ppmv.

#### 4.2.2 C<sub>T</sub>-Bestimmung (SOMMA-System)

Eine Reihe von Laborexperimenten wurde durchgeführt, um die für eine hochwertige Analytik kritischen Parameter und Betriebsarten zu identifizieren. Die Standardbedingungen und -routinen für den Betrieb des SOMMA-Systems wurden nach Maßgabe dieser experimentellen Ergebnisse bestimmt. Sie sollen im folgenden kurz skizziert werden.

##### 4.2.2.1 Wahl des Trägergases

International kommen drei verschiedene Trägergase zum Einsatz. Neben dem als Standardträgergas empfohlenen hochreinen Stickstoff stehen Helium und CO<sub>2</sub>-freie Luft zur Diskussion. Letzteres Trägergas ist vor allem im Zusammenhang mit einem Trägergasgenerator interessant, der es aus Umgebungsluft durch Entfernung von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und flüchtigen Verunreinigungen generiert und damit das System von einer Versorgung mittels Gasflaschen unabhängig macht. Da ein solches Gerät nicht zur Verfügung stand, wurden lediglich zwischen N<sub>2</sub> und He Vergleichsmessungen durchgeführt. Die gelegentlich berichteten geringeren Blankwerte bei der Verwendung von He (SOMMA 1993) konnten nur in begrenztem Umfang nachvollzogen werden. Die trotz der gründlichen Nachreinigung der Gase mit CO<sub>2</sub>-Adsorbens und Trockenmittel zu beobachtenden unterschiedlichen Blankwerte sind vermutlich nicht dem CO<sub>2</sub> zuzuschreiben, sondern auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen, die einen sauren Charakter haben und beim coulometrischen Verfahren analog CO<sub>2</sub> titriert werden. Die Ergebnisse geben keinerlei Anlaß, von dem Standardbetrieb mit Stickstoff als Trägergas abzuweichen.

##### 4.2.2.2 Wahl des "Headspace"-Gases

Die Wahl des "Headspace"-Gases erhält erst vor dem Hintergrund von Mehrfachmessungen aus einer Probenflasche Relevanz. In diesem Fall ist es - wie bereits dargestellt - unumgänglich, das "Headspace"-Gas dem pCO<sub>2</sub> der Probe in etwa anzupassen, da während der Verweilzeit der teilentleerten Probenflasche unter dem Druck des "Headspace"-Gases andernfalls ein meßbarer Netto-Austausch von CO<sub>2</sub> und somit eine Veränderung des C<sub>T</sub>-Werts erfolgt. Der Aufwand für derartige Messungen (mindestens drei verschiedene "Headspace"-Gase für volle Tiefenprofile) steht meines Erachtens in keinem vernünftigen Verhältnis zum Nutzen der gewonnenen Informationen, da die Vergleichbarkeit der Messungen aus einer Probenflasche von der Anpassung des "Headspace"-Gases abhängt und für jede Mehrfachprobe verifiziert werden muß. Die durchgeführten Experimente belegen deutlich den Einfluß des "Headspace"-Gases. Sie zeigen ebenso, daß die erste C<sub>T</sub>-Bestimmung aus einer Probenflasche - offenbar aufgrund des sehr kurzen Kontaktes zum "Head-

space"-Gas bei gleichzeitig kleiner Kontaktoberfläche - durch das "Headspace"-Gas (auch N<sub>2</sub>) nicht beeinflusst wird.

Aus den dargelegten Gründen wurden prinzipiell keine Mehrfachmessungen aus *einer* Probenflasche durchgeführt. Die Qualitätskontrolle erfolgte statt dessen durch die Messung von parallel genommenen Doppelproben, bei der zudem über den analytischen Prozeß hinaus auch die Reproduzierbarkeit der Probennahme einbezogen wird. Die Reproduzierbarkeit zwischen Mehrfachproben lag während der *METEOR*-Reise 30-2 auf See bei etwa 0.5 µmol/kg. Es kam hochreines N<sub>2</sub> (99.999 %) als "Headspace"-Gas zum Einsatz.

#### 4.2.2.3 Zellkonditionierung und -lebensdauer

Die "Lebensgeschichte" einer coulometrischen Zelllösung kann aufgrund der Experimente und Erfahrungen wie folgt umrissen werden: Bis zu einer Gesamtmenge an titriertem Kohlenstoff von ca. 2 mg C (TCT - "total carbon titrated") wird in der Regel ein unruhiger und relativ hoher Blank ( $\geq 0.1 \mu\text{g C/min}$ ) beobachtet. Während dieser Phase wird die Zelle daher mit 2-3 Meerwasserproben ("junk samples") vorkonditioniert, bis ein ruhiger Blankwert erreicht wird. Das Ende des "Zellebens" kündigt sich spätestens durch eine leichte Trübung und/oder Verfärbung der Lösung ins Grünliche bzw. durch deutlich zunehmende Blankwerte an. Um unter Normalbedingungen diesen kritischen Bereich einer Zelle zu meiden, wurde grundsätzlich nach ca. 24 h bzw. 40 mg TCT eine neue Zelllösung angesetzt (vgl. Kap. 4.2.2.7).

#### 4.2.2.4 Einfluß von Fremdlicht auf die Coulometrie

Durch unterschiedliche Fremdlichtbedingungen sollte der Einfluß von Fremdlicht auf die Coulometrie ermittelt werden. Hierzu wurden Messungen von Mehrfachproben bei a) Verdunkelung der Zelle, b) normalem, diffusem Raumlicht und c) direkter Beleuchtung (Schreibtischlampe) durchgeführt.

Eine meßbare Störwirkung konnte lediglich bei direkter Einstrahlung in die Zelle beobachtet werden. Zwischen abgedunkelter Zelle und diffusem Raumlicht bestand kein signifikanter Unterschied. Diesen Ergebnissen wurde dadurch Rechnung getragen, daß das System stets weder durch Leuchtquellen noch durch Sonneneinstrahlung direkt beeinflussbar aufgestellt wurde.

#### 4.2.2.5 Referenzmaterialien

An der Scripps Institution of Oceanography wurde von A. Dickson im Auftrag des U.S. Department of Energy (DOE) ein Verfahren zur Gewinnung eines zertifizierten Referenzmaterials (CRM - "Dickson water") entwickelt. Es beruht auf Mehrfachfiltration, UV-Sterilisierung und Vergiftung mit Quecksilberchlorid ( $\text{HgCl}_2$ ) von küstennahem Oberflächenwasser aus dem Pazifik. Dieses wird mit definiertem "Headspace" gasdicht in DURAN®-Glasflaschen abgefüllt. Der  $\text{C}_\text{T}$ -Gehalt eines jeden "batch" wird nach Messung mit einem hochgenauen, manometrischen Referenzverfahren im Labor von C.D. Keeling zertifiziert und zusammen mit dem Salzgehalt und Nährstoffkonzentrationen für jede Flasche angegeben (vgl. DICKSON 1990). Das Referenzmaterial steht international im Rahmen von JGOFS- und WOCE-Aktivitäten zur Verfügung.

Während der *METEOR*-Reise 30-2 wurden etwa 70 CRM-Flaschen des batches Nr. 22 gemessen. Die Standardabweichung aller Messungen liegt bei  $1.51 \mu\text{mol/kg}$ . Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie die für den zertifizierten Wert dieses batches angegebene Standardabweichung ( $1995.19 \pm 0.71 \mu\text{mol/kg}$ ,  $n = 13$ ). Die Standardabweichung wurde stark durch einige CRM-Läufe geprägt, bei denen offenkundig eine gewisse Instabilität des Systems zu beobachten war. Wird dieser etwa 14 CRM-Flaschen umfassende Zeitraum nicht berücksichtigt, so liegt die Standardabweichung mit  $0.98 \mu\text{mol/kg}$  deutlich niedriger und nur geringfügig über der Standardabweichung des zertifizierten  $\text{C}_\text{T}$ -Werts. Da in der zweiten Hälfte der Reise Probleme mit der Gaskalibrierung des Systems auftraten, wurde die Kalibrierung mit Hilfe des Referenzmaterials ohne Einbußen in der erzielten Genauigkeit durchgeführt.

#### 4.2.2.6 Optimale Meßroutine

Aus den dargestellten Ergebnissen wurde in Übereinstimmung mit den Empfehlungen des SOMMA-Workshops (SOMMA 1993) die folgende Meßroutine festgelegt (Abb. 29). Die Beurteilung der Güte des Blanks ( $\leq 0.05 \mu\text{g C/min}$ ) sowie der Übereinstimmung der beiden Gasschleifen einer Kalibrierung (Abweichung  $\leq 0.15 \%$ ) ist ein fester Bestandteil der Steuersoftware des SOMMA-Systems. Bei Nichteinhaltung der Toleranzen wird die betreffende Bestimmung automatisch wiederholt.



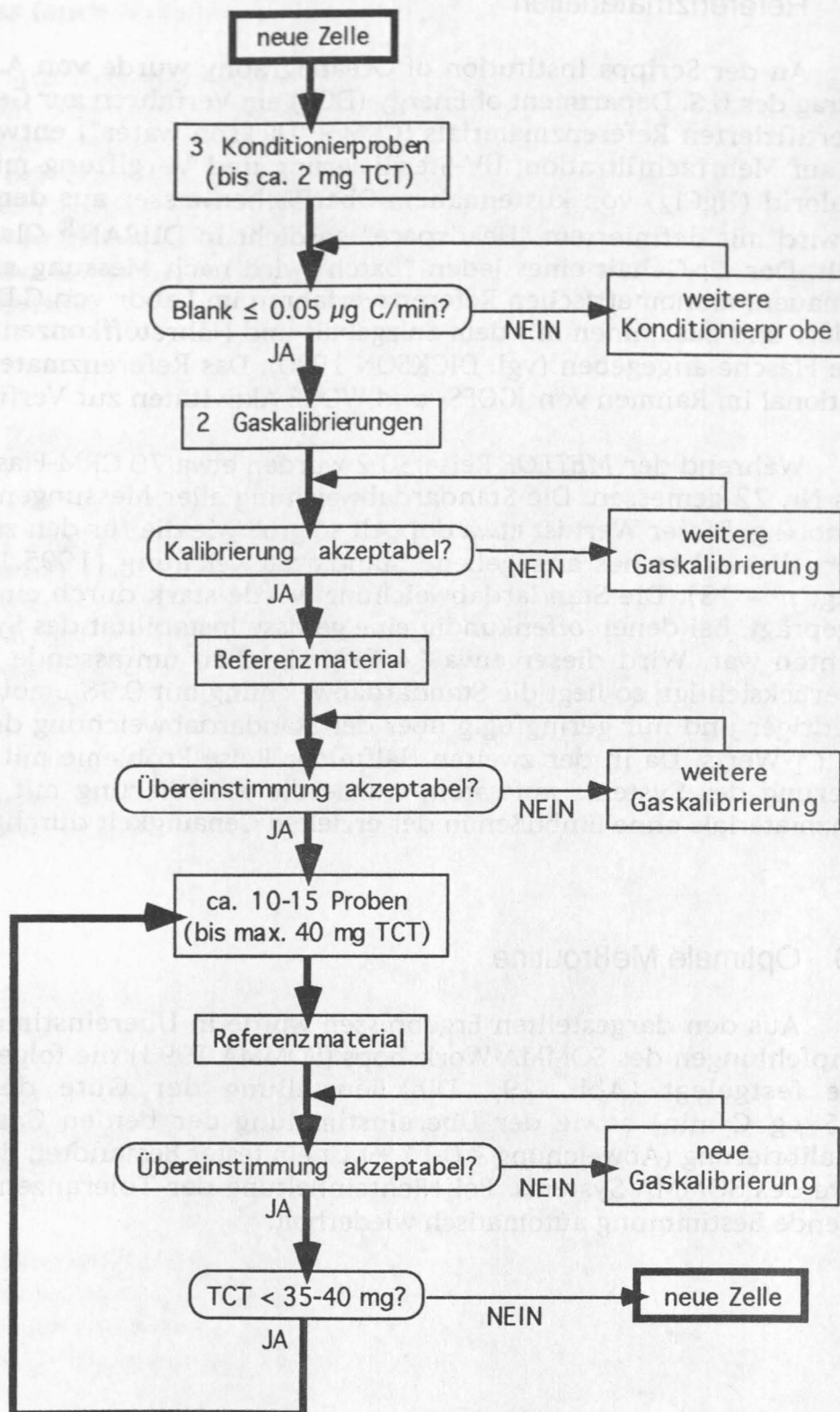


Abb. 29 Fließschema der Meßroutine mit dem SOMMA-System zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts.

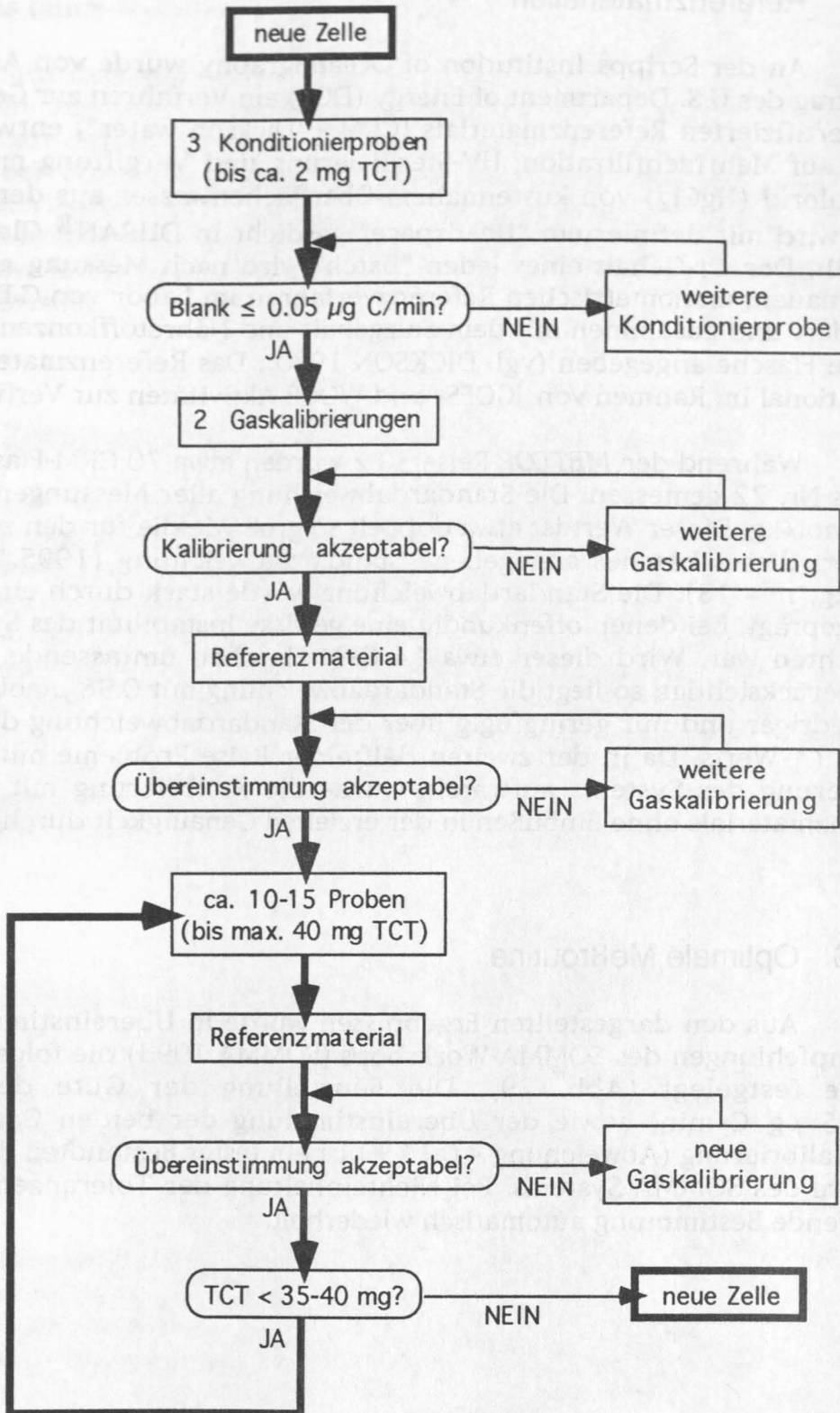


Abb. 29 Fließschema der Meßroutine mit dem SOMMA-System zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts.



### 4.3 Ergebnisse der $p\text{CO}_2$ -Messungen

Entlang des Schiffskurses der *METEOR*-Reise 30-2 im Nordatlantik (Abb. 29) wurden von der Deutschen Bucht bis vor St. John's/Neufundland Messungen des  $p\text{CO}_2$  in Oberflächenwasser und Atmosphäre durchgeführt. Die in Form von 1-Min- bzw. 2-Min-Mittelwerten aufgezeichneten Messungen ergeben einen Datensatz mit ca. 7000 Datenpunkten für den Meerwasser-partialdruck über eine Distanz von etwa 2300 sm. Die damit erreichte mittlere räumliche Auflösung liegt in der Größenordnung von 600 m. Für die über den gesamten Zeitraum regelmäßig durchgeführten Messungen des atmosphärischen  $p\text{CO}_2$  liegen etwa 700 Einzelwerte vor.

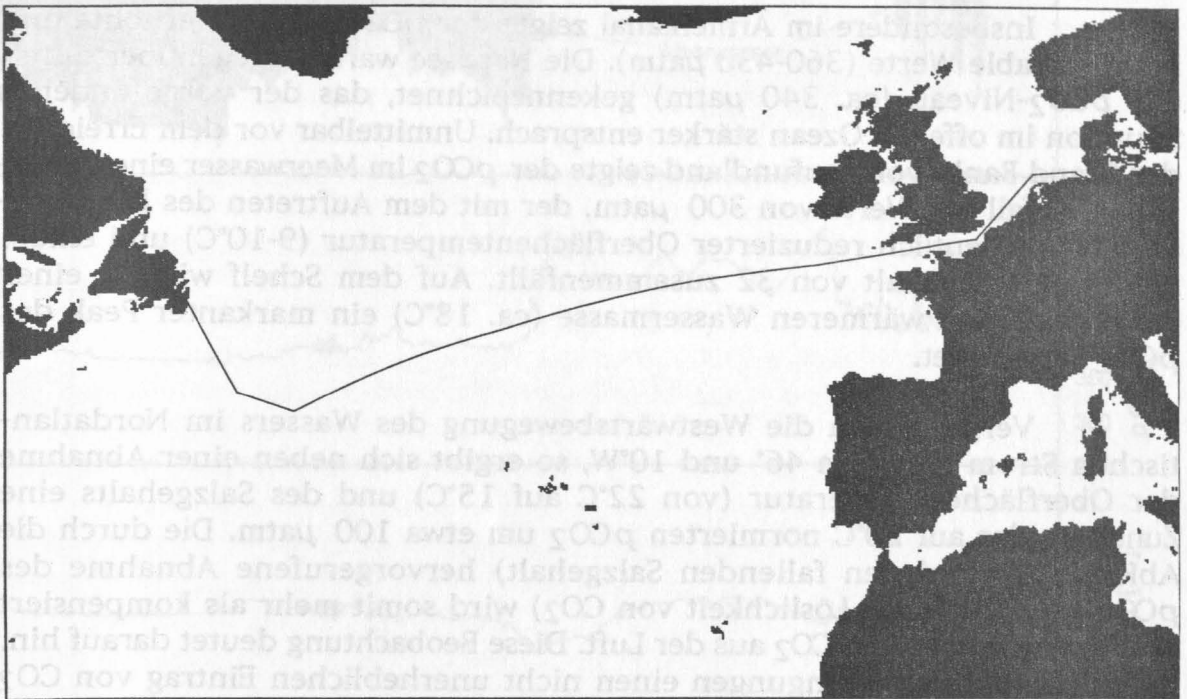


Abb. 30 Fahrtroute der *METEOR*-Reise 30-2 von Hamburg nach St. John's, Neufundland/Kanada (Oktober/November 1994).

Um der Datenfülle gerecht zu werden, wurde der Datensatz in 2 Teilprofile über jeweils ca. 30 Längengrade zwischen  $8^{\circ}\text{O}$  und  $20^{\circ}\text{W}$  bzw.  $20^{\circ}\text{W}$  und  $52^{\circ}\text{W}$  aufgeteilt. Die entsprechenden Darstellungen (Abb. 31 und 32) enthalten jeweils die  $p\text{CO}_2$ -Daten für Oberflächenwasser und Atmosphäre (jeweils auf 100 % Luftfeuchtigkeit bei der betreffenden Temperatur korrigiert) sowie die Thermosalinographendaten für *in-situ* Wassertemperatur (SST) und Salzgehalt. Um den Einfluß der Temperatur auf den  $p\text{CO}_2$  zu eliminieren und auf diese Weise den Einfluß anderer steuernder Faktoren hervorzuheben, wurde der gemessene Meerwasser- $p\text{CO}_2$  zusätzlich auf eine Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$

normiert. Diese Temperatur wurde willkürlich gewählt, da die normierten  $p\text{CO}_2$ -Werte nur relativ zueinander diskutiert werden. Sie liegt im oberen Bereich der beobachteten Temperaturspanne.

Im Bereich des gesamten Nordatlantiks wurde zwischen den Schelfen des europäischen (Ausgang Ärmelkanal) und nordamerikanischen Kontinents (Grand Banks vor Neufundland) eine vergleichsweise geringe Variabilität des Meerwasser- $p\text{CO}_2$  beobachtet. Dieser lag durchweg etwa zwischen 310 und 335  $\mu\text{atm}$  mit einem Mittelwert von etwa 320.7  $\mu\text{atm}$ . Unmittelbar an den Schelfkanten kam es zu einem rapiden Anstieg des  $p\text{CO}_2$  im Meerwasser, der auf beiden Seiten des Atlantiks zu Maximalwerten von 410-430  $\mu\text{atm}$  führte. Der Übergang von dem ozeanisch geprägten ruhigen  $p\text{CO}_2$ -Niveau um 320  $\mu\text{atm}$  zu den sehr viel variableren Verhältnissen auf den Schelfen erfolgte abrupt und kann recht genau an den Schelfrändern lokalisiert werden.

Insbesondere im Ärmelkanal zeigte der  $p\text{CO}_2$  deutlich erhöhte und recht variable Werte (360-430  $\mu\text{atm}$ ). Die Nordsee war demgegenüber durch ein  $p\text{CO}_2$ -Niveau (ca. 340  $\mu\text{atm}$ ) gekennzeichnet, das der vorgefundenen Situation im offenen Ozean stärker entsprach. Unmittelbar vor dem Erreichen der Grand Banks vor Neufundland zeigte der  $p\text{CO}_2$  im Meerwasser einen deutlichen Abfall auf Werte von 300  $\mu\text{atm}$ , der mit dem Auftreten des Labradorstroms mit deutlich reduzierter Oberflächentemperatur (9-10°C) und einem niedrigen Salzgehalt von 32 zusammenfällt. Auf dem Schelf wird in einer eingeschobenen wärmeren Wassermasse (ca. 18°C) ein markanter Peak des  $p\text{CO}_2$  beobachtet.

Verfolgt man die Westwärtsbewegung des Wassers im Nordatlantischen Strom zwischen 46° und 10°W, so ergibt sich neben einer Abnahme der Oberflächentemperatur (von 22°C auf 15°C) und des Salzgehalts eine Zunahme des auf 20°C normierten  $p\text{CO}_2$  um etwa 100  $\mu\text{atm}$ . Die durch die Abkühlung (und den fallenden Salzgehalt) hervorgerufene Abnahme des  $p\text{CO}_2$  (Zunahme der Löslichkeit von  $\text{CO}_2$ ) wird somit mehr als kompensiert durch den Eintrag von  $\text{CO}_2$  aus der Luft. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß die Austauschbedingungen einen nicht unerheblichen Eintrag von  $\text{CO}_2$  ermöglichen (s.u.).

Auf eine Besonderheit, die sich sowohl im Oberflächenwasser als auch in den Tiefenprofilen in den oberen 500 m der Wassersäule zeigt, sei bereits hier hingewiesen. Etwa bei 42°W (Station 483) kann eine von Norden her an der Oberfläche eingeschobene Wassermasse (SAW) an Temperatur und Salzgehalt identifiziert werden. Interessanterweise spiegelt sich dieses praktisch nicht im  $p\text{CO}_2$  wider, der in diesem Bereich unverändert bei Werten von knapp unter 320  $\mu\text{atm}$  liegt. Der auf 20°C normierte  $p\text{CO}_2$  ist folgerichtig durch eine Erhöhung um etwa 80  $\mu\text{atm}$  gekennzeichnet, was die unterschiedliche Bildungsgeschichte dieses Oberflächenwassers belegt.

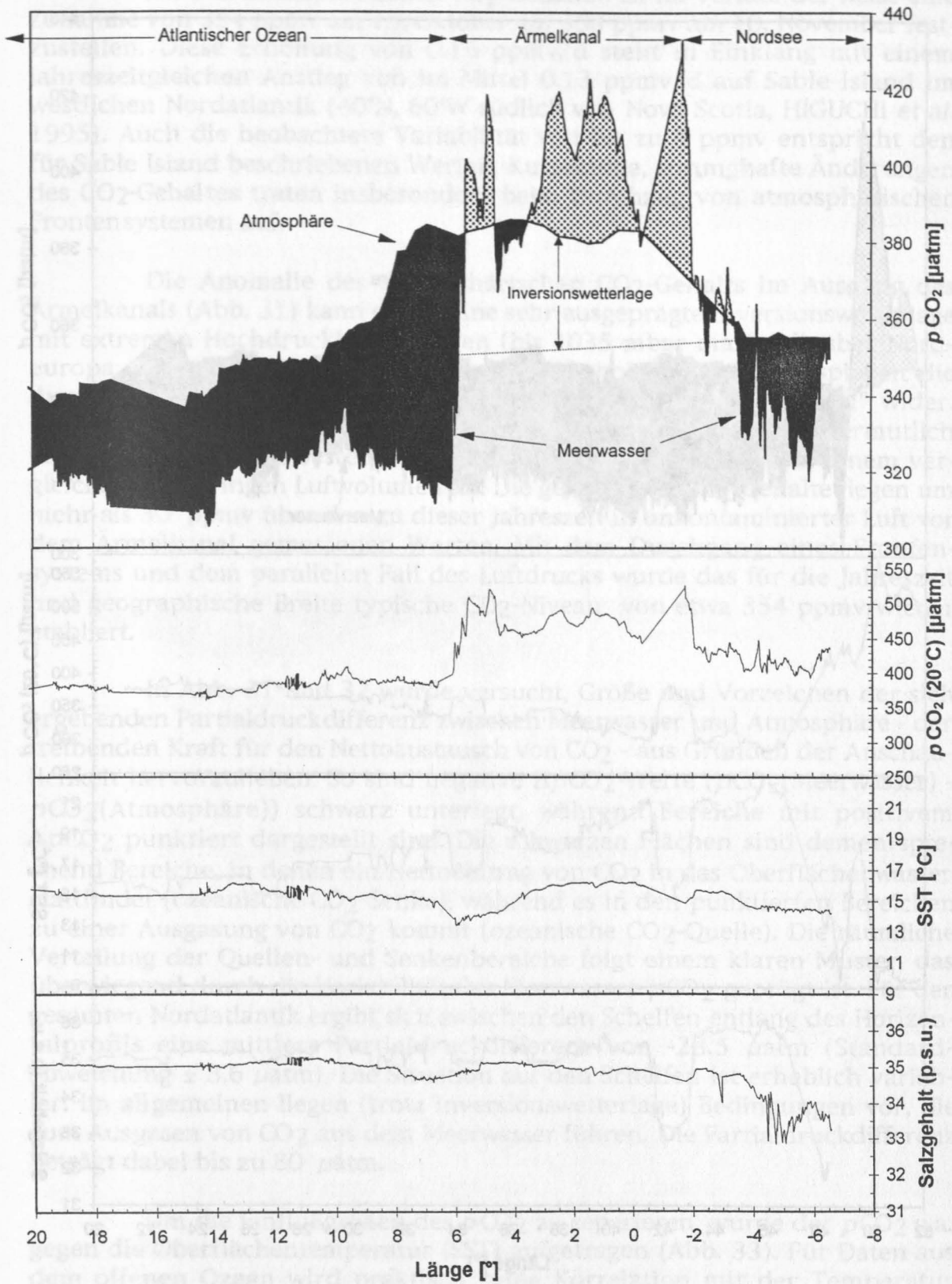


Abb. 31 Horizontalprofile von  $p\text{CO}_2$  in Oberflächenwasser und Atmosphäre, auf 20°C normiertem  $p\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser, Oberflächenwassertemperatur (SST) sowie Salzgehalt zwischen 8°O und 20°W (METEOR-Reise 30-2).



## Ergebnisse

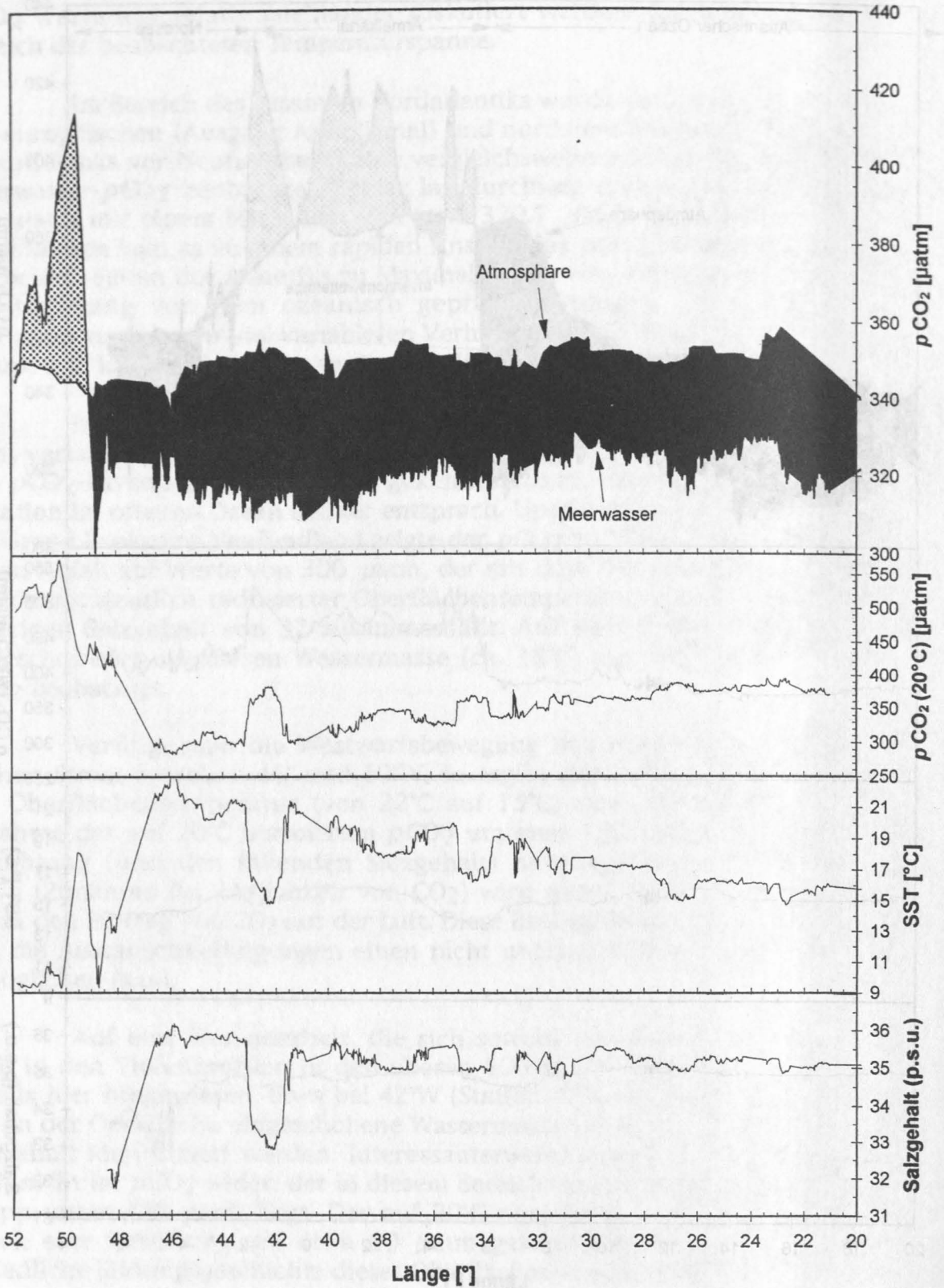


Abb. 32 Horizontalprofil des  $p\text{CO}_2$  in Oberflächenwasser und Atmosphäre, auf 20°C normiertem  $p\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser, Oberflächenwassertemperatur (SST) sowie Salzgehalt zwischen 20°W und 52°W (METEOR-Reise 30-2).

Bei den atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Gehalten ist im Verlauf der Reise eine Zunahme von 354 ppmv am 15. Oktober auf 358 ppmv am 10. November festzustellen. Diese Erhöhung von 0.16 ppmv/d steht in Einklang mit einem jahreszeitgleichen Anstieg von im Mittel 0.13 ppmv/d auf Sable Island im westlichen Nordatlantik (40°N, 60°W südlich von Nova Scotia, HIGUCHI *et al.* 1995). Auch die beobachtete Variabilität von bis zu 8 ppmv entspricht den für Sable Island beschriebenen Werten. Kurzzeitige, sprunghafte Änderungen des CO<sub>2</sub>-Gehaltes traten insbesondere beim Durchzug von atmosphärischen Frontensystemen auf.

Die Anomalie des atmosphärischen CO<sub>2</sub>-Gehalts im Ausgang des Ärmelkanals (Abb. 31) kann durch eine sehr ausgeprägte Inversionswetterlage mit extremen Hochdruckbedingungen (bis 1035 mbar maximal) über Nord-europa erklärt werden. Der außergewöhnlich hohe CO<sub>2</sub>-Gehalt spiegelt die durch die Temperaturinversion entstandene "Käseglockensituation" wider. Dabei reichern sich durch die reduzierte Höhendurchmischung vermutlich vorwiegend aus Nordwesteuropa stammende CO<sub>2</sub>-Emissionen in einem vergleichsweise geringen Luftvolumen an. Die gefundenen CO<sub>2</sub>-Gehalte liegen um mehr als 30 ppmv über den zu dieser Jahreszeit in unkontaminierter Luft vor dem Ärmelkanal gemessenen Werten. Mit dem Durchgang eines Frontensystems und dem parallelen Fall des Luftdrucks wurde das für die Jahreszeit und geographische Breite typische CO<sub>2</sub>-Niveau von etwa 354 ppmv wieder etabliert.

In Abb. 31 und 32 wurde versucht, Größe und Vorzeichen der sich ergebenden Partialdruckdifferenz zwischen Meerwasser und Atmosphäre - der treibenden Kraft für den Nettoaustausch von CO<sub>2</sub> - aus Gründen der Anschaulichkeit hervorzuheben. So sind negative  $\Delta p\text{CO}_2$ -Werte ( $p\text{CO}_2(\text{Meerwasser}) - p\text{CO}_2(\text{Atmosphäre})$ ) schwarz unterlegt, während Bereiche mit positivem  $\Delta p\text{CO}_2$  punktiert dargestellt sind. Die schwarzen Flächen sind dementsprechend Bereiche, in denen ein Nettoeintrag von CO<sub>2</sub> in das Oberflächenwasser stattfindet (ozeanische CO<sub>2</sub>-Senke), während es in den punktierten Bereichen zu einer Ausgasung von CO<sub>2</sub> kommt (ozeanische CO<sub>2</sub>-Quelle). Die räumliche Verteilung der Quellen- und Senkenbereiche folgt einem klaren Muster, das überwiegend durch die Variabilität des Meerwasser- $p\text{CO}_2$  geprägt ist. Für den gesamten Nordatlantik ergibt sich zwischen den Schelfen entlang des Horizontalprofils eine mittlere Partialdruckdifferenz von  $-28.5 \mu\text{atm}$  (Standardabweichung  $\pm 3.6 \mu\text{atm}$ ). Die Situation auf den Schelfen ist erheblich variabler. Im allgemeinen liegen (trotz Inversionswetterlage) Bedingungen vor, die zum Ausgasen von CO<sub>2</sub> aus dem Meerwasser führen. Die Partialdruckdifferenz beträgt dabei bis zu  $80 \mu\text{atm}$ .

Um die Einflußgrößen des  $p\text{CO}_2$  zu separieren, wurde der  $p\text{CO}_2$  u.a. gegen die Oberflächentemperatur (SST) aufgetragen (Abb. 33). Für Daten aus dem offenen Ozean wird praktisch keine Korrelation mit der Temperatur gefunden. Der  $p\text{CO}_2$  zeigt sich vielmehr über einen Bereich von mehr als 10°C praktisch unabhängig von der Temperatur. Lediglich zwischen 21 und 24°C deutet sich eine schwache Korrelation an, die bei etwa 1.8 %/°C und somit erheblich unter dem theoretischen Wert von etwa 4 %/°C liegt. Eine in Abb. 34

hervorgehobene sprunghafte Änderung des  $p\text{CO}_2$  im Bereich der Front zwischen Nordatlantischem Strom und Labradorstrom zeigt eine starke Abhängigkeit von der Wassertemperatur, die in der Größenordnung der thermodynamischen Abhängigkeit liegt und im Verlauf dieser Reise sonst nicht beobachtet wurde.

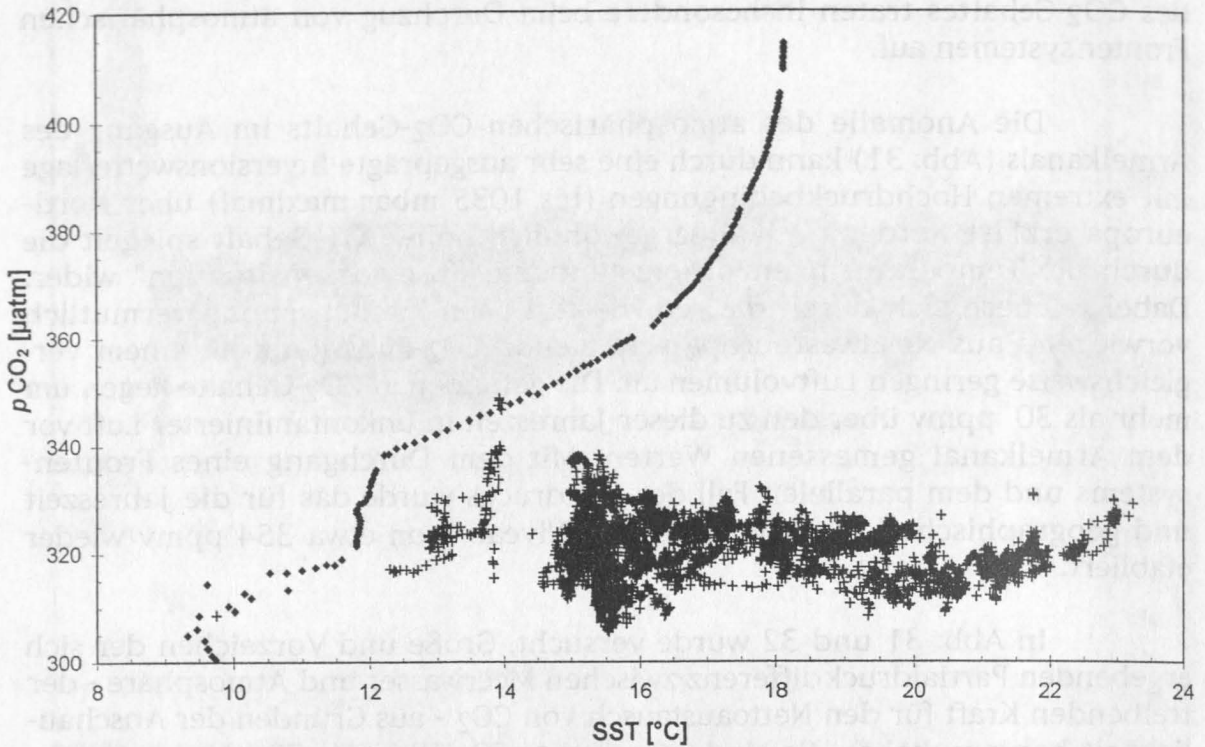


Abb. 33 Auftragung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$  gegen die Oberflächenwassertemperatur (SST). Die Kreuze kennzeichnen Daten aus dem offenen Ozean. Die Rauten stehen für Daten aus dem Bereich der Front zwischen NACW und SAW.

Während der Reise wurde aus den oberen 200 m der Wassersäule auf etwa 25 Stationen Wasser für die Bestimmung des Gehalts an Chlorophyll *a* filtriert. Die Chlorophyllgehalte sind in Abb. 34 für den gesamten WOCE-Schnitt A2 dargestellt. In Abb. 35 ist der  $p\text{CO}_2$  gegen die gemessenen Chlorophyllgehalte in den "mixed layer"-Proben (10-50 m Tiefe) aufgetragen. Es zeigt sich auch hier keine Korrelation. Der Chlorophyllgehalt liegt mit Werten von 0.15 bis 0.55  $\mu\text{g}/\text{kg}$  vergleichsweise niedrig, was als das Vorliegen einer spätsommerlichen Situation mit einem kleinen "standing stock" von Phytoplankton mit geringer Primärproduktivität (Nährstoffe praktisch aufgebraucht) interpretiert werden kann. Eine starke Abhängigkeit des  $p\text{CO}_2$  vom Chlorophyll-Gehalt ist daher nicht zu erwarten. SCHNEIDER und MORLANG (1995) fanden während einer Frühjahrssituation im Nordatlantik in Breiten  $> 40^\circ\text{N}$  eine Korrelation von  $-13 \mu\text{atm}/(\mu\text{g}/\text{L})$ . Auch WATSON *et al.* 1991 konnten während des "North Atlantic Bloom Experiment" auf  $47^\circ\text{N}$ ,  $20^\circ\text{W}$  eine deutliche Abhängigkeit mit einer Steigung von  $-6.6 \mu\text{atm}/(\mu\text{g}/\text{L})$  zwischen



$p\text{CO}_2$  und Chlorophyll-Gehalt feststellen. Die starke Beeinflussung des Oberflächen- $p\text{CO}_2$  ist offenbar nur charakteristisch für Blütensituationen mit einer entsprechend hohen Primärproduktivität.

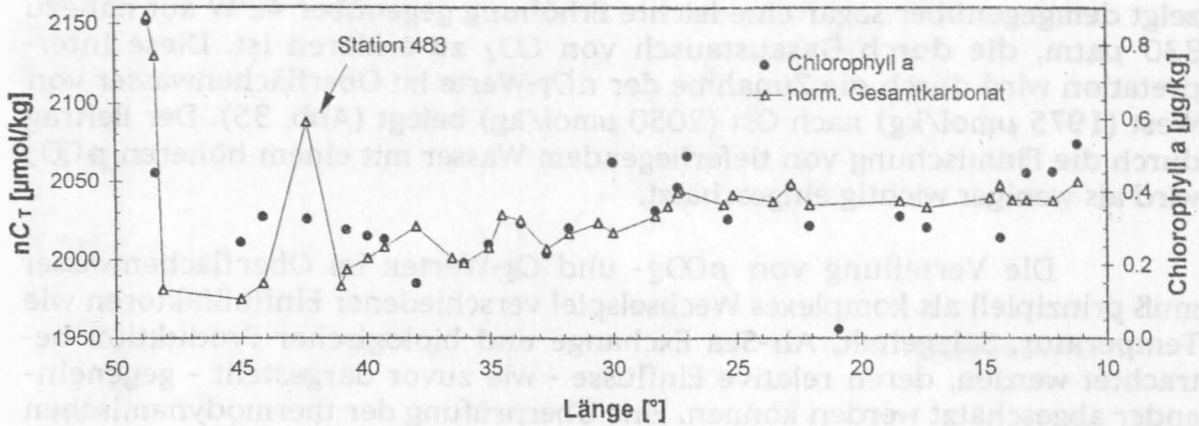


Abb. 34 Normiertes Gesamtkarbonat und Chlorophyll a-Gehalte im Oberflächenwasser des Nordatlantiks entlang WOCE-Transect A2 (METEOR-Reise 30-2).

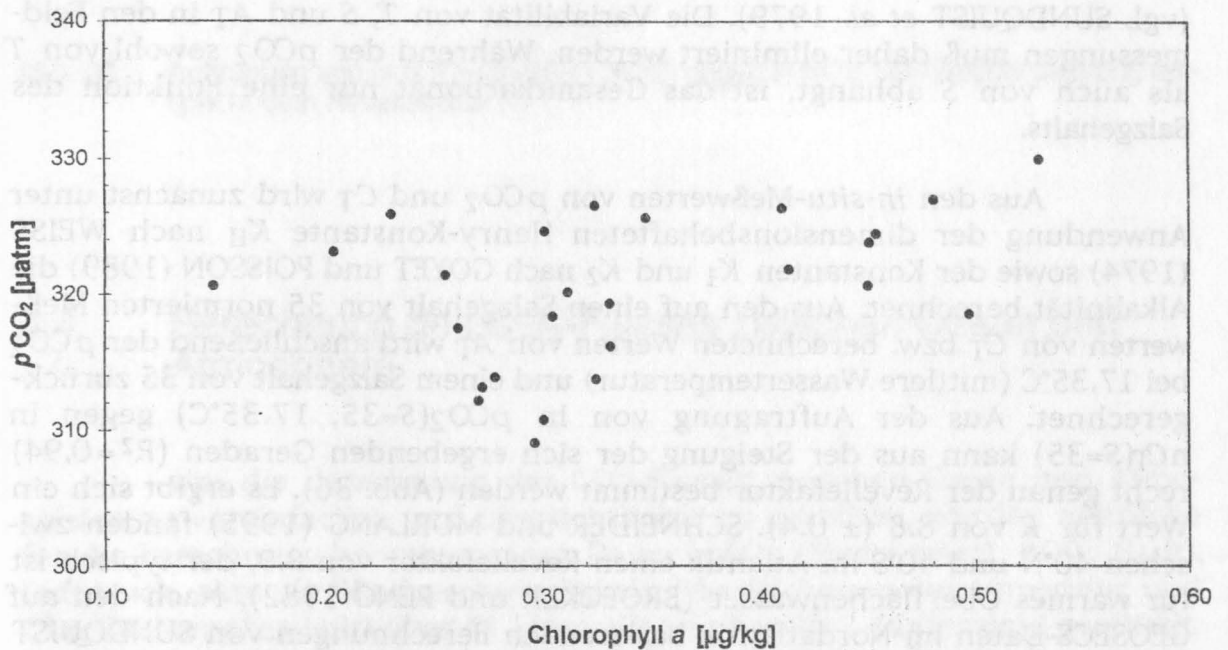


Abb. 35 Auftragung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$  gegen den Gehalt von Chlorophyll a im Oberflächenwasser.

Angesichts der Beobachtung, daß weder die Wassertemperatur noch die  $\text{CO}_2$ -Entnahme durch Primärproduktion den Verlauf des Meerwasser- $p\text{CO}_2$  hinreichend erklären können, ergibt sich der erhebliche Einfluß des Gasaustausches zwischen Ozean und Atmosphäre. Der bei 42°W bei einer Wassertemperatur von 21°C vorgefundene  $p\text{CO}_2$  von etwa 315  $\mu\text{atm}$  erfährt auf-



grund der Temperaturabhängigkeit der  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit im Meerwasser eine theoretische Erniedrigung auf etwa  $245 \mu\text{atm}$  bei den auf  $10^\circ\text{W}$  erreichten Wassertemperaturen von  $15^\circ\text{C}$ . Der parallel fallende Salzgehalt sowie eine gewisse Photosyntheseleistung im Hintergrund tragen zu einer weiteren potentiellen Erniedrigung des  $p\text{CO}_2$  bei. Der bei  $10^\circ\text{W}$  vorgefundene  $p\text{CO}_2$  zeigt demgegenüber sogar eine leichte Erhöhung gegenüber  $42^\circ\text{W}$  auf nahezu  $330 \mu\text{atm}$ , die durch Gasaustausch von  $\text{CO}_2$  zu erklären ist. Diese Interpretation wird durch die Zunahme der  $n\text{CT}$ -Werte im Oberflächenwasser von West ( $1975 \mu\text{mol/kg}$ ) nach Ost ( $2050 \mu\text{mol/kg}$ ) belegt (Abb. 35). Der Beitrag durch die Einmischung von tieferliegendem Wasser mit einem höheren  $p\text{CO}_2$  wird als weniger wichtig eingeschätzt.

Die Verteilung von  $p\text{CO}_2$ - und  $\text{CT}$ -Werten im Oberflächenwasser muß prinzipiell als komplexes Wechselspiel verschiedener Einflußfaktoren wie Temperatur, Salzgehalt, Air-Sea Exchange und biologischer Produktion betrachtet werden, deren relative Einflüsse - wie zuvor dargestellt - gegeneinander abgeschätzt werden können. Eine Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz der gewonnenen Daten kann über die Berechnung des Revelle- oder Pufferfaktors  $R$  durchgeführt werden. Wie bereits dargestellt (Gleichung 38) gibt der Revellefaktor das Verhältnis der relativen Änderungen von  $p\text{CO}_2$  und  $\text{CT}$  bei konstanten Werten von Temperatur, Salzgehalt und Alkalinität an (vgl. SUNDQUIST *et al.* 1979). Die Variabilität von  $T$ ,  $S$  und  $A_T$  in den Feldmessungen muß daher eliminiert werden. Während der  $p\text{CO}_2$  sowohl von  $T$  als auch von  $S$  abhängt, ist das Gesamtkarbonat nur eine Funktion des Salzgehalts.

Aus den *in-situ*-Meßwerten von  $p\text{CO}_2$  und  $\text{CT}$  wird zunächst unter Anwendung der dimensionsbehafteten Henry-Konstante  $K_H$  nach WEISS (1974) sowie der Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  nach GOYET und POISSON (1989) die Alkalinität berechnet. Aus den auf einen Salzgehalt von 35 normierten Meßwerten von  $\text{CT}$  bzw. berechneten Werten von  $A_T$  wird anschließend der  $p\text{CO}_2$  bei  $17.35^\circ\text{C}$  (mittlere Wassertemperatur) und einem Salzgehalt von 35 zurückgerechnet. Aus der Auftragung von  $\ln p\text{CO}_2(S=35, 17.35^\circ\text{C})$  gegen  $\ln n\text{CT}(S=35)$  kann aus der Steigung der sich ergebenden Geraden ( $R^2=0.94$ ) recht genau der Revellefaktor bestimmt werden (Abb. 36). Es ergibt sich ein Wert für  $R$  von  $8.8 (\pm 0.4)$ . SCHNEIDER und MORLANG (1995) fanden zwischen  $40^\circ\text{N}$  und  $40^\circ\text{S}$  im Atlantik einen Revellefaktor von 8.9, der typisch ist für warmes Oberflächenwasser (BROECKER und PENG 1982). Nach den auf GEOSECS-Daten im Nordatlantik basierenden Berechnungen von SUNDQUIST (1979) ergibt sich ein Revellefaktor von ca. 9.5 für eine Temperatur von  $17.35$ . Die beobachtete Differenz ist u.U. auch durch einen gewissen systematischen Fehler der potentiometrischen  $\text{CT}$ -Werte der GEOSECS-Expeditionen zu erklären (vgl. MILLERO *et al.* 1993b). Der in der vorliegenden Berechnung gemittelte Bereich der Wassertemperatur ist mit  $15$ - $21^\circ\text{C}$  zudem relativ weit und entsprechend nicht durch einen einheitlichen Revellefaktor charakterisiert. Der hier berechnete Wert ist daher lediglich als Mittelwert zu betrachten.

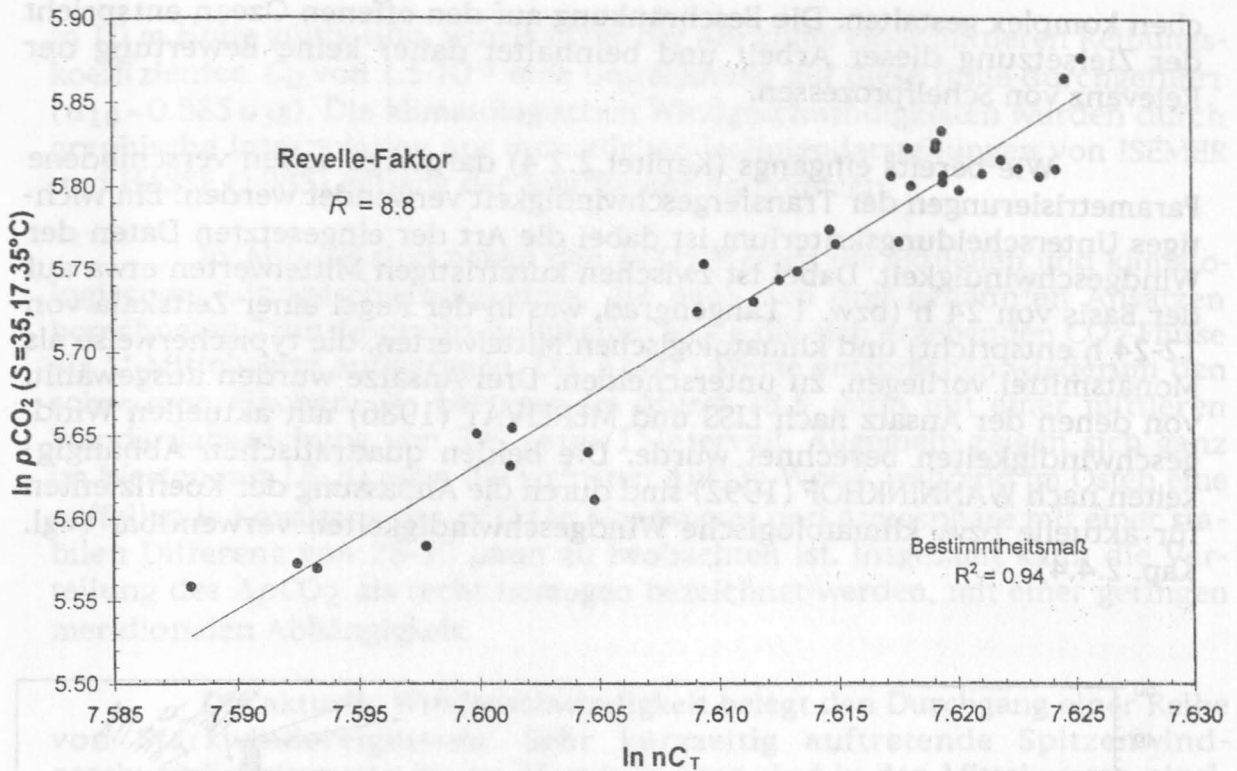


Abb. 36 Auftragung von  $\ln p\text{CO}_2 (S=35, 17.35^\circ\text{C})$  gegen  $\ln n_{CT}$ . Die Geradensteigung entspricht dem Revellefaktor  $R$ .

#### 4.4 Berechnung des $\text{CO}_2$ -Flusses zwischen Ozean und Atmosphäre

Um die Berechnung des  $\text{CO}_2$ -Flusses zwischen Ozean und Atmosphäre zu vereinfachen und übersichtlicher zu gestalten, wurden sämtliche für die Berechnung herangezogenen Daten ( $p\text{CO}_2$  (Meerwasser),  $p\text{CO}_2$  (Luft), Luftdruck, aktuelle Windgeschwindigkeit, Oberflächenwassertemperatur und Oberflächensalzgehalt) über 41 Intervalle von jeweils 1 Längengrad gemittelt. Zudem wurde die Flußberechnung auf den Bereich des offenen Ozeans zwischen  $8^\circ\text{W}$  und  $49^\circ\text{W}$  begrenzt, um die sehr variablen Randeffekte auf den Schelfen zu eliminieren. Es sei jedoch angemerkt, daß trotz des vergleichsweise geringen Flächenanteils der Schelfregionen am Weltozean u.U. ein nicht unerheblicher Beitrag zu den globalen Flüssen in diesen Regionen zu erwarten ist. Eine Abschätzung ist jedoch erheblich durch die gegenüber ozeanischen Verhältnissen weiter gesteigerte räumliche und zeitliche Variabilität erschwert. Zudem sind in Schelfgebieten mit Flußwassereintrag, Sedimentinteraktionen, atmosphärischen Kontaminationserscheinungen etc. eine Reihe von zusätzlichen Steuerfaktoren zu berücksichtigen, die das System ausgespro-

chen komplex gestalten. Die Beschränkung auf den offenen Ozean entspricht der Zielsetzung dieser Arbeit und beinhaltet daher keine Bewertung der Relevanz von Schelfprozessen.

Wie bereits eingangs (Kapitel 2.2.4) dargelegt, sollen verschiedene Parametrisierungen der Transfergeschwindigkeit verwendet werden. Ein wichtiges Unterscheidungskriterium ist dabei die Art der eingesetzten Daten der Windgeschwindigkeit. Dabei ist zwischen kurzfristigen Mittelwerten etwa auf der Basis von 24 h (bzw. 1 Längengrad, was in der Regel einer Zeitskala von 12-24 h entspricht) und klimatologischen Mittelwerten, die typischerweise als Monatsmittel vorliegen, zu unterscheiden. Drei Ansätze wurden ausgewählt, von denen der Ansatz nach LISS und MERLIVAT (1986) mit aktuellen Windgeschwindigkeiten berechnet wurde. Die beiden quadratischen Abhängigkeiten nach WANNINKHOF (1992) sind durch die Anpassung der Koeffizienten für aktuelle bzw. klimatologische Windgeschwindigkeiten verwendbar (vgl. Kap. 2.4.4).

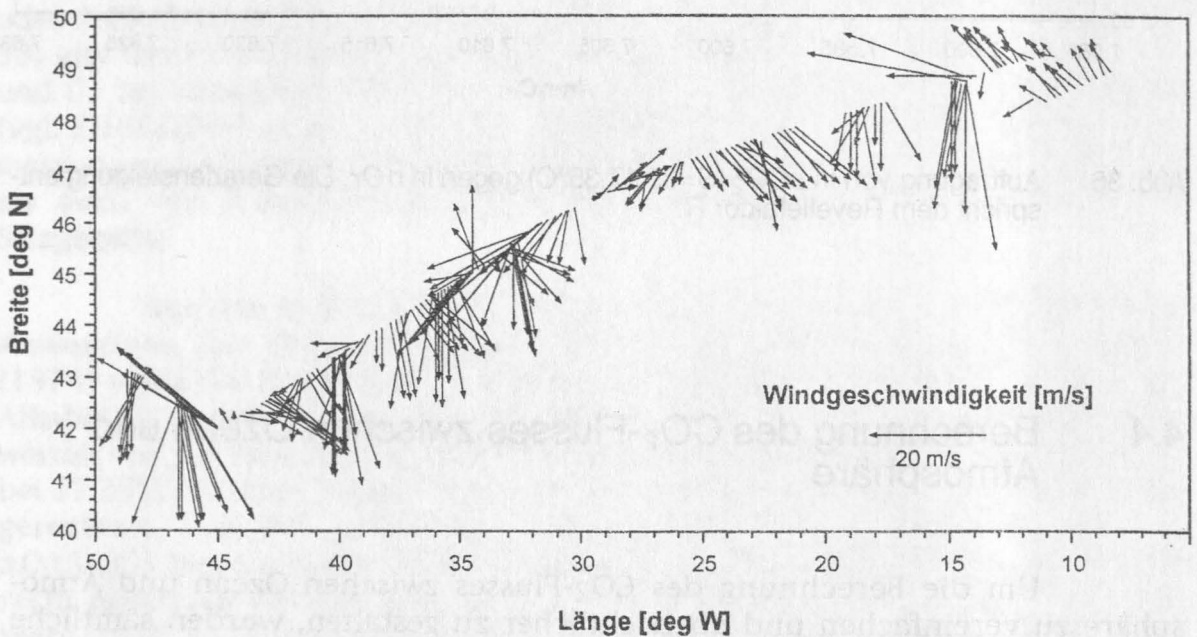


Abb. 37 Vektordarstellung der Windgeschwindigkeit und Richtung auf der Basis von 1-h-Mittelwerten entlang der Fahrtroute der *METEOR*-Reise 30-2 (Okt./Nov. 1994).

Aktuelle Windgeschwindigkeiten wurden auf FS *METEOR* in einer Höhe von 38 m über der Wasseroberfläche als Stundenmittelwerte gewonnen, aus denen die 1°-Mittelwerte berechnet wurden. Abb. 37 zeigt die verwendete Winddatenbasis der *METEOR*-Reise 30-2. Die Zeitskala (12-24 h) der durchgeführten Mittelung wurde auch deshalb so gewählt, damit sich Sturm- und Flautenereignisse gut in den 1°-Mittelwerten abbilden (vgl. Abb. 35). Da die Parametrisierungen des Transferkoeffizienten nur für Windgeschwindigkeiten



in 10 m Höhe gültig sind, wurde unter der Annahme eines mittleren Reibungskoeffizienten  $C_D$  von  $1.5 \cdot 10^{-3}$  eine Umrechnung auf diese Höhe durchgeführt ( $u_{10} = 0.885 u_{38}$ ). Die klimatologischen Windgeschwindigkeiten wurden durch graphische Interpolation aus monatlichen Isoliniendarstellungen von ISEMER und HASSE (1985) entlang der Schiffsroute entnommen.

In Abb. 38 sind neben den  $pCO_2$ -Werten die aktuellen und klimatologischen Windgeschwindigkeiten, die nach den drei genannten Ansätzen berechneten Transfargeschwindigkeiten sowie die sich ergebenden  $CO_2$ -Flüsse als  $1^\circ$ -Mittelwerte aufgetragen. Die  $\Delta pCO_2$ -Werte entsprechen wiederum den schwarzen Flächen. Sie betragen im Mittel  $28.5 \mu atm$  mit einer mittleren Standardabweichung von  $3.6 \mu atm/1^\circ$ -Intervall. Allgemein zeigen sich ganz im Westen mit  $18-20 \mu atm$  die kleinsten  $\Delta pCO_2$ -Werte, während im Osten eine auffallende Kovarianz des  $pCO_2$  in Meerwasser und Atmosphäre mit einer stabilen Differenz von  $28-30 \mu atm$  zu beobachten ist. Insgesamt kann die Verteilung des  $\Delta pCO_2$  als recht homogen bezeichnet werden, mit einer geringen meridionalen Abhängigkeit.

Die aktuelle Windgeschwindigkeit belegt den Durchgang einer Reihe von Starkwindereignissen. Sehr kurzzeitig auftretende Spitzenwindgeschwindigkeiten von bis zu  $35 m/s$  in Böen sind in den Mittelwerten nivelliert. Die über den gesamten Transect gemittelte Windgeschwindigkeit liegt bei  $10.3 m/s$  und damit etwa  $10 \%$  über dem korrespondierenden klimatologischen Mittel von  $9.4 m/s$ . Ein geschätzter Fehler von bis zu  $5 \%$  liegt in dem graphischen Ermittlungsverfahren der klimatologischen Windgeschwindigkeiten aus den Isoliniendarstellungen. Es ist daher statistisch nicht einwandfrei belegt, ob der beprobte Zeitraum tatsächlich durch eine leicht überdurchschnittliche Windgeschwindigkeit geprägt ist.

Die berechneten Transfargeschwindigkeiten spiegeln die stärkere Abhängigkeit nach WANNINKHOF (1992) gegenüber dem Ansatz von LISS und MERLIVAT (1986) wider. Diese hier im Mittel um den Faktor 1.8 höheren Werte bilden sich entsprechend in den berechneten  $CO_2$ -Flüssen ab. Nach LISS und MERLIVAT (1986) wurde ein mittlerer Fluß von  $4.8 mmol/m^2 \cdot d$  berechnet. Bei den Parametrisierungen nach WANNINKHOF (1992) liegt der mittlere  $CO_2$ -Fluß nach aktuellen Windgeschwindigkeiten mit  $8.7 mmol/m^2 \cdot d$  etwa  $10 \%$  über dem  $CO_2$ -Fluß nach klimatologischem Wind ( $8.0 mmol/m^2 \cdot d$ ). Da der unterschiedliche Faktor der beiden Ansätze eine Rayleigh-Verteilung der Windgeschwindigkeiten für ein klimatologisches Mittel beinhaltet, sollten die beiden Ergebnisse zusammenfallen, wenn der aktuelle Wind dem klimatologischen Mittel entspricht. Die Differenz von  $10 \%$  entspricht genau der zuvor diskutierten, um  $10 \%$  über dem klimatologischen Mittel liegenden mittleren gemessenen Windgeschwindigkeit. Dieses Ergebnis kann als zusätzliches Indiz dafür gewertet werden, daß der Beprobungszeitraum durch leicht überdurchschnittlich hohe Windgeschwindigkeiten geprägt war.

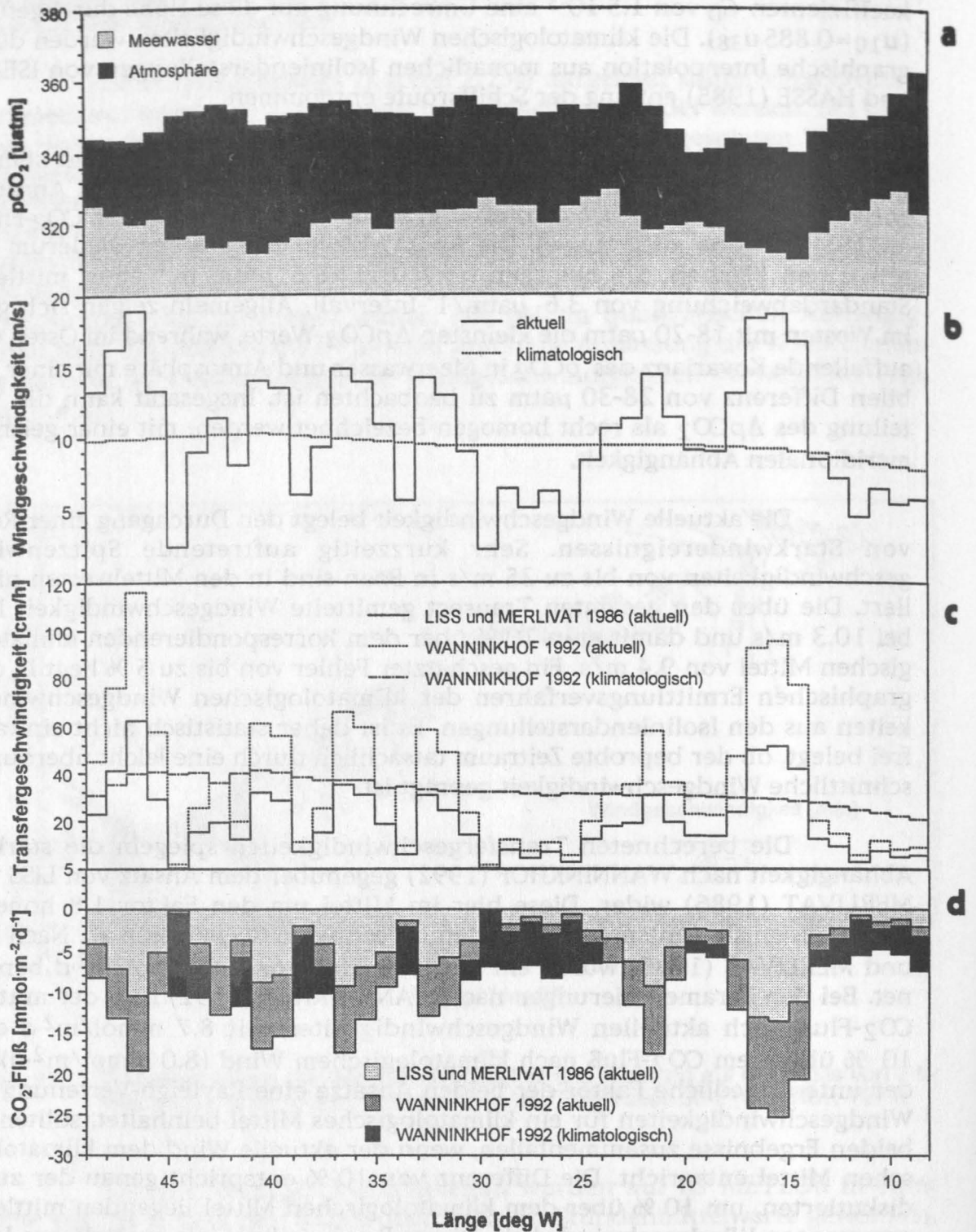


Abb. 38 Auftragung der  $1^\circ$ -Mittelwerte von a)  $p\text{CO}_2$  (Meerwasser),  $p\text{CO}_2$  (Atmosphäre), b) aktueller und klimatologischer Windgeschwindigkeit, c)  $\text{CO}_2$ -Transferrgeschwindigkeit und d)  $\text{CO}_2$ -Fluß entlang des Oberflächenschnittes über den Nordatlantik zwischen  $8^\circ\text{W}$  und  $49^\circ\text{W}$  (METEOR-Reise 30-2).

Die pro 1°-Intervall berechneten CO<sub>2</sub>-Flüsse schwanken nach LISS und MERLIVAT (1986) zwischen 0.1 und 13.6 mmol/m<sup>2</sup>·d. Die nach WANNINKHOF (1992) gewonnenen Flußdaten liegen im Vergleich dazu bei aktuellen Windgeschwindigkeiten zwischen 0.5 und 25.3 mmol/m<sup>2</sup>·d. Da der  $\Delta p\text{CO}_2$  über den gesamten Schnitt nur wenig variiert, wird der ausschlaggebende Einfluß der Windgeschwindigkeit für den Gasaustausch in der weiten Spanne berechneter Flüsse deutlich. Der Einfluß der Temperatur auf den Austausch ist relativ gering, da sich die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten  $K_H$  (= dimensionsbehaftete Henry-Konstante, vgl. Gleichung (5)) und der Transfargeschwindigkeit  $k$  (über die Schmidtzahl, vgl. Gleichung (30)) in erster Näherung kompensieren.

Es sei hier nur am Rande angemerkt, daß die von TANS *et al.* (1990) in ihrer vieldiskutierten Arbeit verwendete, sehr einfache Parametrisierung der Transfargeschwindigkeit ( $k=0$ , für  $u_{10} \leq 3$  m/s;  $k=0.016 \cdot u_{10}$ , für  $u_{10} > 3$  m/s, keine Berücksichtigung der Wassertemperatur) mit den klimatologischen Windgeschwindigkeiten CO<sub>2</sub>-Flüsse liefert, die mit denen des Ansatzes von WANNINKHOF sehr gut übereinstimmen. Der mittlere CO<sub>2</sub>-Fluß liegt nach beiden Ansätzen bei 8.0 mmol/m<sup>2</sup>·d.

## 4.5 Übersicht der Ergebnisse der Nährstoff- und Sauerstoffmessungen (METEOR 30-2)

Während der METEOR-Reise 30-2 wurden 52 Stationen entlang des hydrographischen Schnitts A2 (WOCE - World Ocean Circulation Experiment, Abb. 30, Stationsliste im Anhang II) mit insgesamt ca. 1700 Wasserproben über die gesamte Wassersäule beprobt. Der Profilschnitt ergibt eine praktisch lückenlose und in der Horizontalen wie in der Vertikalen hochaufgelöste, näherungsweise zonale Beprobung des Nordatlantiks von Schelfrand zu Schelfrand.

In der vorliegenden Arbeit werden die Nährstoff- und Sauerstoffdaten aller 52 Stationen lediglich knapp in Form ausgewählter Grafiken dargestellt und diskutiert, da sie nicht Hauptgegenstand der Betrachtung sind. Isoliniendarstellungen von potentieller Temperatur, Salzgehalt, Nährstoffen, Sauerstoff und AOU erscheinen im Anhang III. Die Berechnung des Redfield-Verhältnisses (Kap. 4.6) basiert auf diesem Datensatz. Für eine detaillierte Betrachtung der Einzeldaten sei auf den Datenreport der METEOR-Reise 30-2 (KOLTERMANN 1995) verwiesen.

Bei der Betrachtung der Nährstoff- und O<sub>2</sub>-Daten fällt als charakteristisches Merkmal eine Dreiteilung der Stationen auf. Diese Unterscheidung in drei Gruppen wird im folgenden ebenso in den Parametern des Karbonat-



systems nachzuvollziehen sein und beruht auf den hydrographischen Bedingungen. Die wichtigste und markanteste Trennung liegt in Form des mittelatlantischen Rückens zwischen den Stationen des westlichen und des östlichen Beckens vor. Während im westlichen Becken im Falle des gelösten  $O_2$  unterhalb von 1500 m kaum weiterer  $O_2$ -Verbrauch stattfindet (Abb. 39,  $O_2$ -Sättigung 80-85 %), nimmt die  $O_2$ -Sättigung im östlichen Becken bis auf Tiefen von ca. 4000 m stetig ab und erreicht Werte von nahezu 70 %.

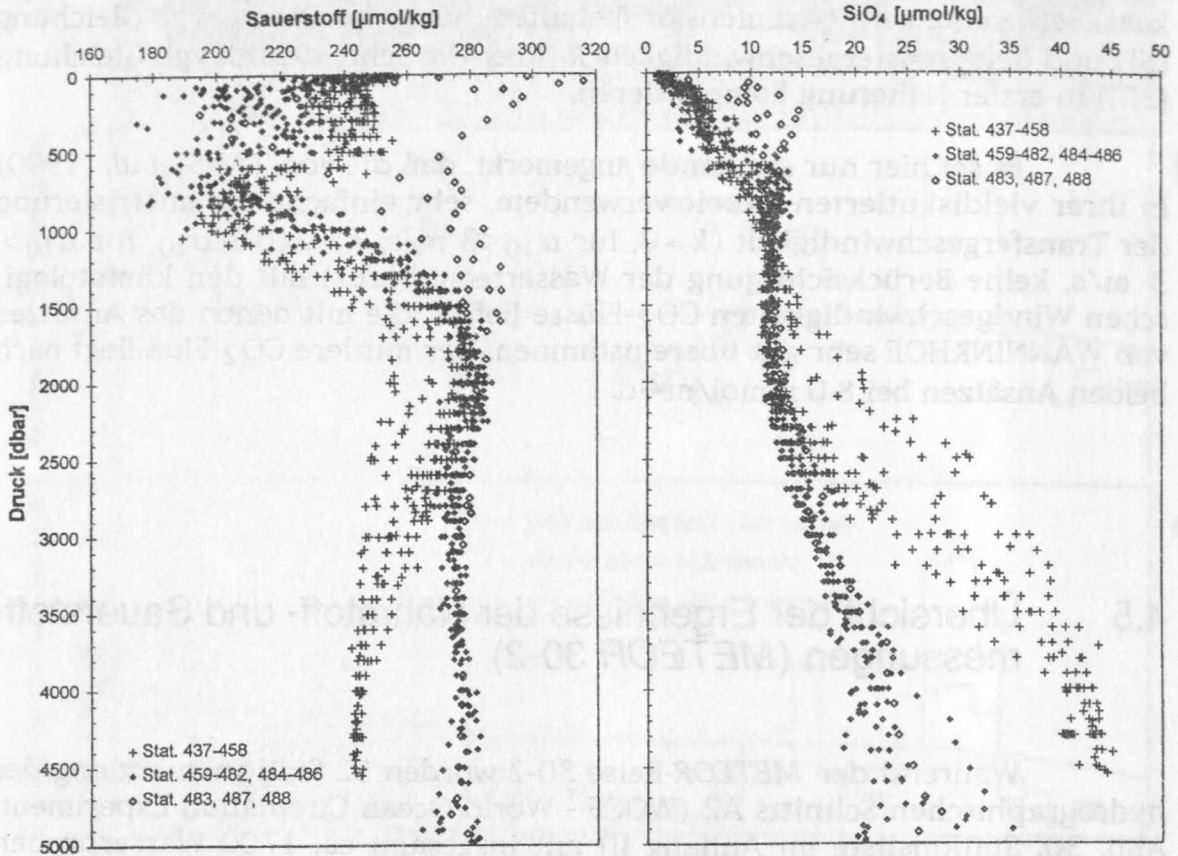


Abb. 39 Auftragung der Sauerstoff- (links) und Silikatkonzentrationen (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole entsprechen der Aufteilung der Stationen in westliches (Stat. 437-458) und östliches Becken (Stat. 459-482, 484-486). Drei Stationen (483, 487, 488) bilden die dritte Gruppe einer flachen, subarktischen Wassermasse (SAW) aus der Labradorsee.

In den Nährstoffkonzentrationen bilden sich diese Unterschiede erwartungsgemäß spiegelbildlich ab. So erreichen die Nährstoffe  $PO_4$  und  $NO_x$  ( $= NO_3 + NO_2$ ) in der westlichen Gruppe von Stationen bereits zwischen 1000 und 1500 m Tiefe stabile Tiefenwasserwerte (Abb. 40), während sie im östlichen Becken einen weiteren Anstieg der Konzentrationen im Tiefenwasser zeigen. Im Falle der  $SiO_4$ -Konzentrationen (Abb. 39) ist dieser Effekt am stärksten ausgeprägt und führt zu einem markanten Unterschied in der Tiefenwasserverteilung zwischen den beiden Becken.

Als dritte Gruppe wurden drei Stationen (Stat. 483, 487, 488) identifiziert, bei denen sich oberhalb von etwa 1000 m der Einfluß von subarktischem Wasser (SAW) bemerkbar macht. Dieses Wasser ist bei niedrigen Temperaturen durch einen geringen Salzgehalt (bis 32.5 an der Oberfläche) und relativ hohe Nährstoff- und  $O_2$ -Konzentrationen (und hohe  $O_2$ -Sättigung) gekennzeichnet.

Die beobachtete Dreiteilung der Stationen ist ein Charakteristikum praktisch aller diskutierten chemischen Größen und wird daher im folgenden in allen Abbildungen durch unterschiedliche Symbole dokumentiert.

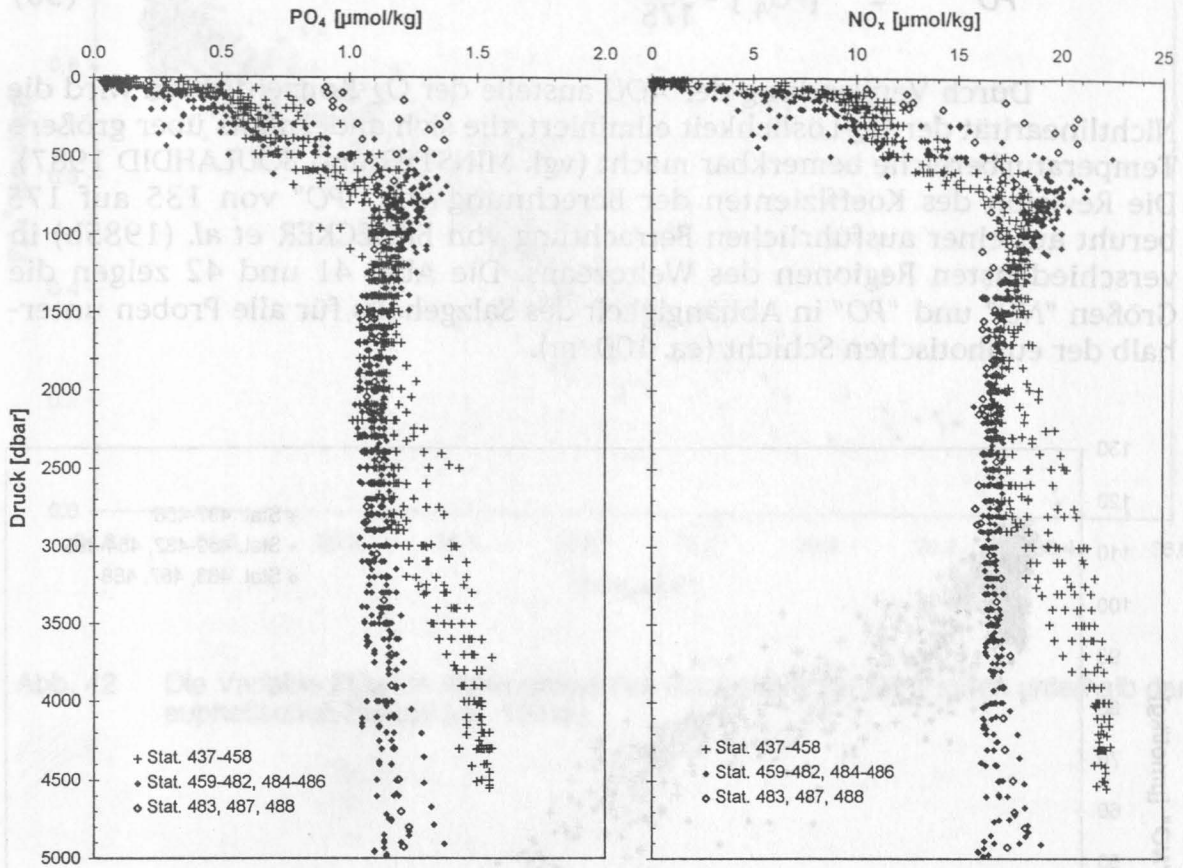


Abb. 40 Auftragung von Phosphat- (links) und Nitratkonzentrationen (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole entsprechen der Dreiteilung der Stationen.

Für alle Nährsalze gilt, daß die Konzentrationen in der "mixed layer" (bis max. 80 m) nahezu auf Null reduziert sind ( $PO_4 < 0.2 \mu\text{mol/L}$ ,  $NO_x < 2 \mu\text{mol/L}$ ,  $SiO_4$  ca.  $1-3 \mu\text{mol/L}$ ). Hierin und in der durchweg recht flachen "mixed layer"-Tiefe von 30-80 m zeigt sich die noch vorherrschende spätsommerliche Situation, bei der tiefe winterliche Durchmischung mit Eintrag von Nährstoffen nicht oder nur in sehr geringem Maße durch erste herbstliche Starkwindereignisse stattgefunden haben kann. Auch das bereits diskutierte Vorhandensein eines zwar geringen, aber relativ einheitlichen Chlorophyllgehalts von im Mittel  $0.4 \mu\text{g/kg}$  unterstreicht dieses.

BROECKER (1974) sowie BROECKER *et al.* (1985b) haben, fußend auf der Gültigkeit einheitlicher Redfield-Verhältnisse im Ozean, die Variablen "NO" und "PO" (bzw. "preformed" Phosphat,  $\text{PO}_4^0$ ) als konservative Wassermassentracer definiert, die sich aus den Nährstoffkonzentrationen ableiten lassen. Abweichend von der ursprünglichen Definition lassen sich die Variablen vorteilhafter durch folgende Beziehungen ausdrücken (89, 90):

$$\text{"NO"} = 9 [\text{NO}_3^-] - \text{AOU} \quad (89)$$

$$\text{"PO"} = [\text{PO}_4^{3-}] - \frac{\text{AOU}}{175} \quad (90)$$

Durch Verwendung der AOU anstelle der  $\text{O}_2$ -Konzentration wird die Nichtlinearität der  $\text{O}_2$ -Löslichkeit eliminiert, die sich andernfalls über größere Temperaturbereiche bemerkbar macht (vgl. MINSTER und BOULAHDIR 1987). Die Revision des Koeffizienten der Berechnung von "PO" von 135 auf 175 beruht auf einer ausführlichen Betrachtung von BROECKER *et al.* (1985b) in verschiedensten Regionen des Weltozeans. Die Abb. 41 und 42 zeigen die Größen "NO" und "PO" in Abhängigkeit des Salzgehalts für alle Proben unterhalb der euphotischen Schicht (ca. 100 m).

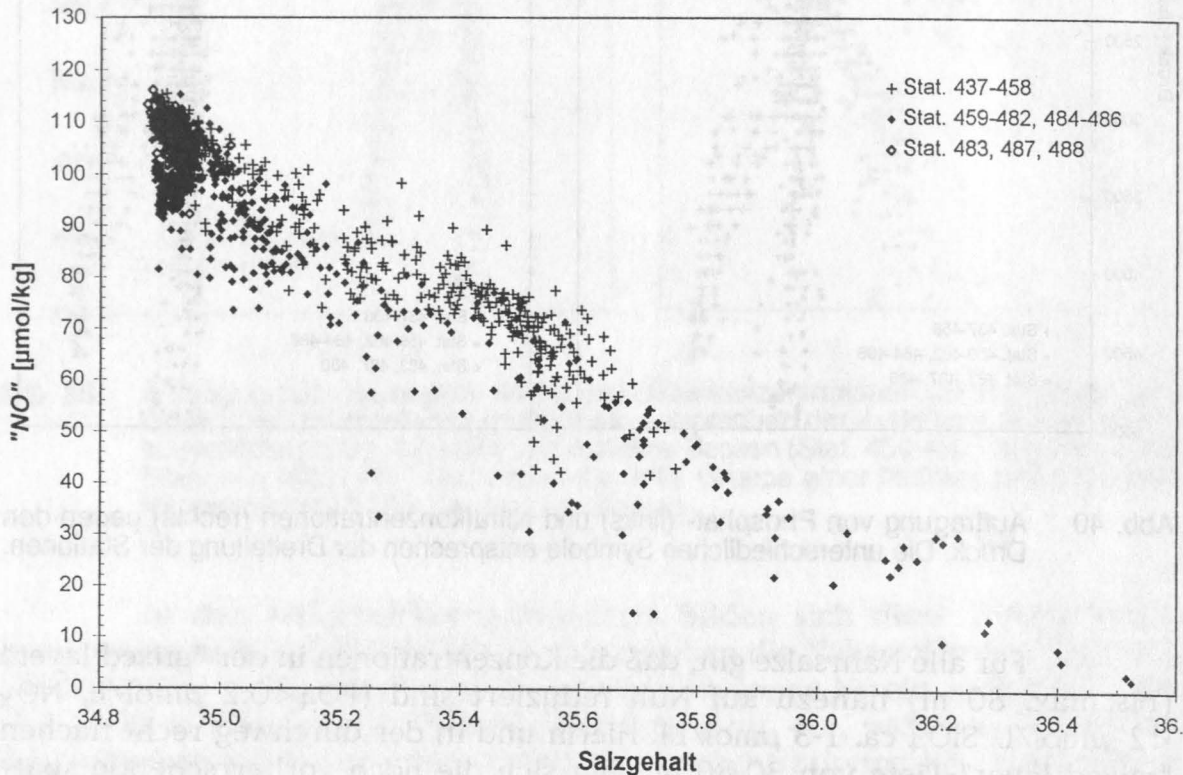


Abb. 41 Die Variable "NO" in Abhängigkeit des Salzgehalts für alle Proben unterhalb der euphotischen Schicht (ca. 100 m).



Der qualitativ sehr ähnliche Verlauf ist über den gesamten Salzgehaltsbereich in erster Näherung linear. Im Detail zeigen sich jedoch Abweichungen, die z.B. dem Mittelmeerwasser zugeordnet werden können (Abb. 42, Stationen 437-458 (+) bei Salzgehalt 35.4-35.6 und  $\text{PO}_4^0$  ca.  $0.7 \mu\text{mol/kg}$ ).

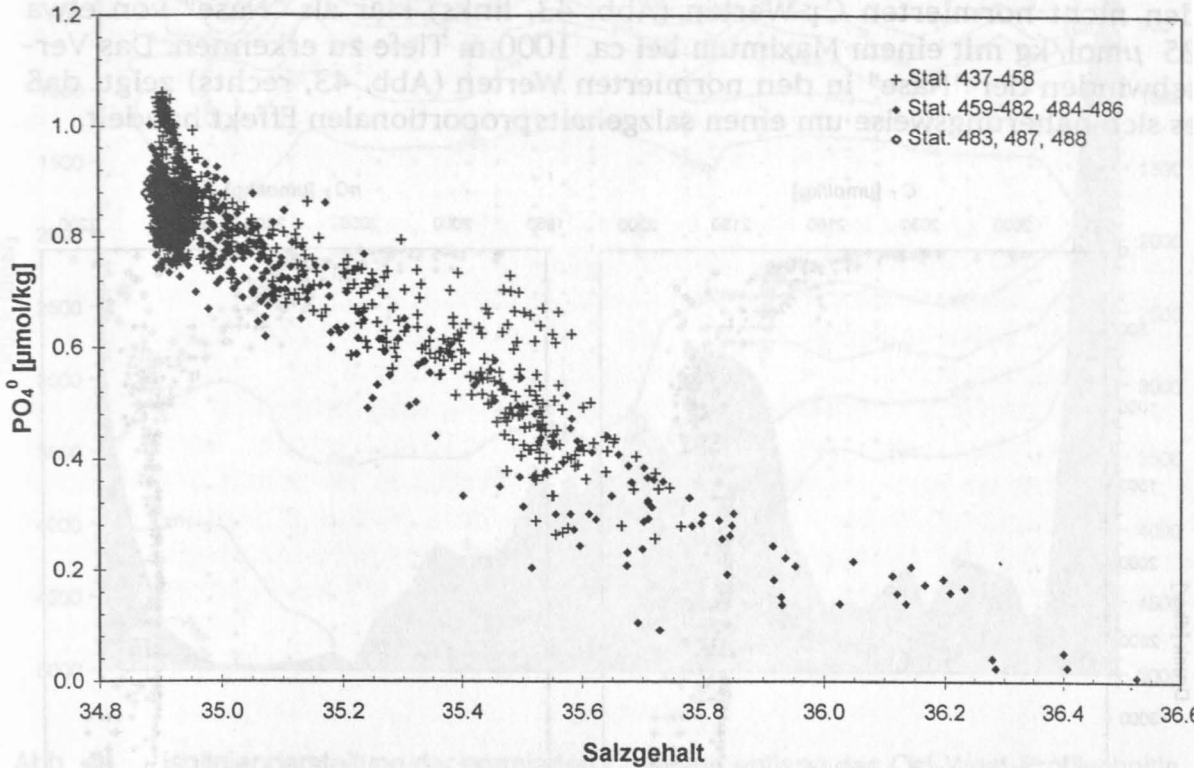


Abb. 42 Die Variable  $\text{PO}_4^0$  in Abhängigkeit des Salzgehalts für alle Proben unterhalb der euphotischen Schicht (ca. 100 m).

#### 4.6 Ergebnisse der $C_T$ -Messungen (METEOR 30-2)

Auf 28 Stationen (ca. 700 Proben) entlang des WOCE-Schnittes A2 wurden zusätzlich zu Nährstoffen und  $\text{O}_2$  auch  $C_T$  und  $A_T$  (Daten für  $A_T$  von Dr. L. Mintrop) bestimmt. Die Stationen, auf denen die Parameter des Karbonatsystems gemessen wurden, sind im Anhang II dieser Arbeit gekennzeichnet. Im Anhang IV finden sich zusätzlich sämtliche 28 Profile der gemessenen sowie der normierten  $C_T$ -Werte.

Die bei den Nährsalzen/ $\text{O}_2$  (Kap. 4.5) beobachtete Dreiteilung der Stationen bildet sich ähnlich deutlich in den  $C_T$ -Profilen ab. In Abb. 43 (rechts) sind die auf einen Salzgehalt von 35 normierten  $C_T$ -Werte aller 28

Stationen dargestellt. Die Trennung der beiden Profiläste erfolgt in einer Tiefe von 2000-2500 m und führt zu einer Differenz der  $nC_T$ -Werte im Tiefenwasser von ca. 40  $\mu\text{mol/kg}$ . Interessanterweise zeigen die Stationen der dritten Gruppe bis nahe an die Oberfläche fast unveränderte  $nC_T$ -Werte um 2160  $\mu\text{mol/kg}$ . Der Einfluß des Mittelmeerausstromwassers (MOW) macht sich erwartungsgemäß am stärksten im östlichen Becken bemerkbar. Er ist in den nicht normierten  $C_T$ -Werten (Abb. 43, links) klar als "Nase" von etwa 25  $\mu\text{mol/kg}$  mit einem Maximum bei ca. 1000 m Tiefe zu erkennen. Das Verschwinden der "Nase" in den normierten Werten (Abb. 43, rechts) zeigt, daß es sich näherungsweise um einen salzgehaltsproportionalen Effekt handelt.

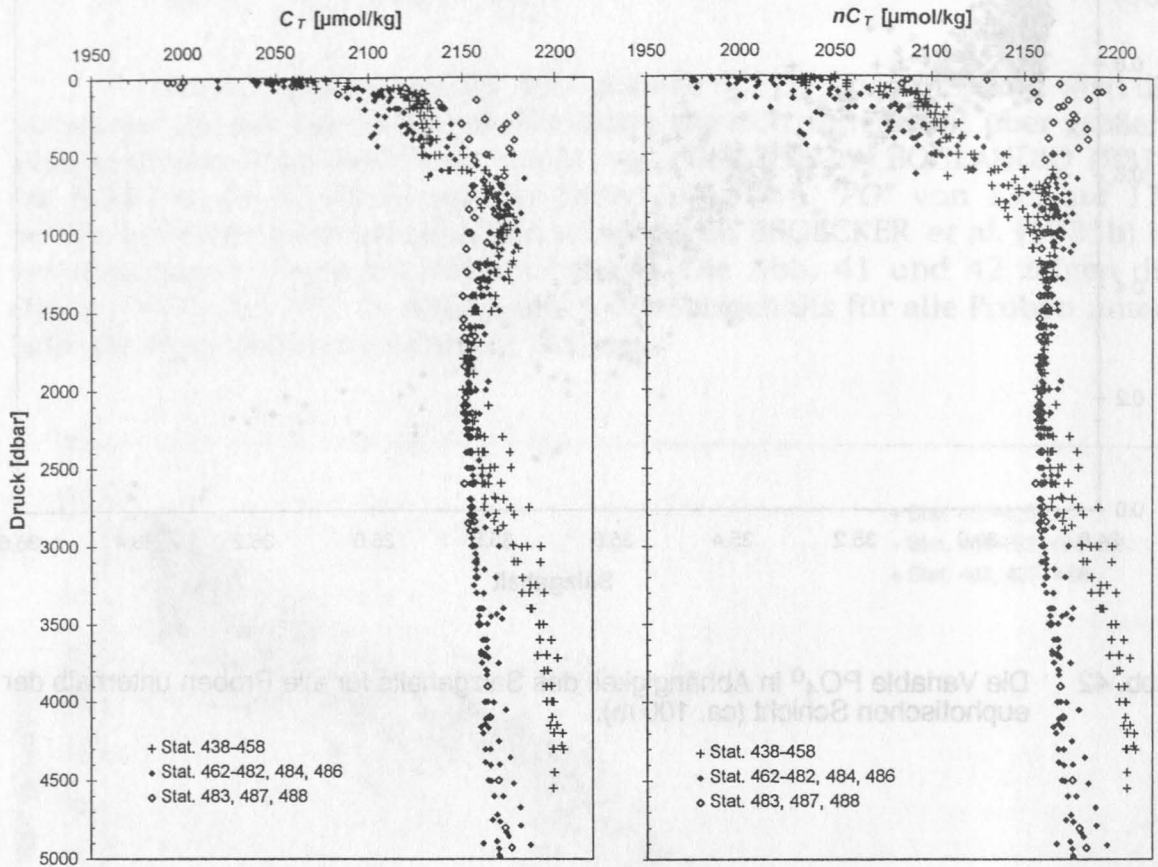


Abb. 43 Auftragung von  $C_T$  (links) und  $nC_T$  (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole geben die Dreiteilung der Stationen wieder.

In einer Isoliniendarstellung für den Ost-West-Profilsschnitt ist im Osten deutlich die stärkere Zunahme des  $nC_T$ -Wertes mit der Tiefe zu erkennen (Abb. 44). Die 2170  $\mu\text{mol/kg}$ -Isolinie liegt beispielsweise im östlichen Becken auf einer mittleren Tiefe von ca. 2600 m, während sie im westlichen Becken 1000-1800 m tiefer zu finden ist. Der mittelatlantische Rücken stellt eine markante Trennung zwischen den beiden Situationen dar. Die als gesonderte Gruppe behandelten Stationen 483, 487 und 488 sind in Abb. 44 in den oberen 500-1000 m als markante Aufwölbung der Isolinien auf der Westseite

des Schnittes zu erkennen. Ein qualitativ sehr ähnliches Bild bietet die im Anhang wiedergegebene Isoliniendarstellung der nicht normierten Werte.

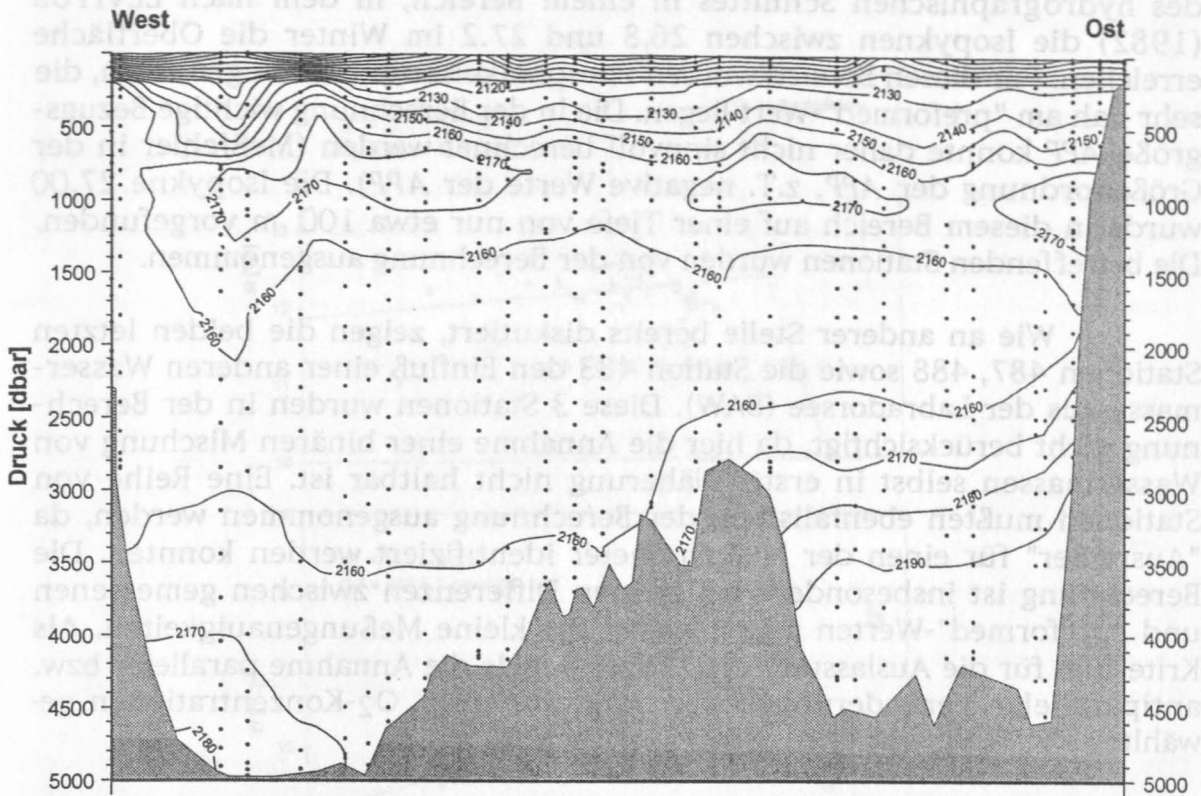


Abb. 44 Isoliniendarstellung der normierten  $C_T$ -Werte entlang des Ost-West-Profileschnitts. Dargestellt sind ebenso die Lage der Stationen sowie die Tiefen der einzelnen Proben.

Die  $C_T$ -Daten sind von hoher Qualität. Die durch Referenzmaterialien ständig überwachte Genauigkeit liegt bei ca.  $1.5 \mu\text{mol/kg}$  mit einer Reproduzierbarkeit von etwa  $0.5 \mu\text{mol/kg}$ .

#### 4.7 Berechnung des Redfield-Verhältnisses entlang Isopyknen (METEOR 30-2)

Entsprechend dem Ansatz von TAKAHASHI *et al.* (1985) wurden die beiden Isopyknen  $\sigma_\theta = 27.00$  und  $27.20$  ausgewählt, deren Tiefenlage (Abb. 45) aus der Interpolation der  $\sigma_\theta$ -Werte der einzelnen Wasserproben ermittelt wurde (adiabatischer Temperaturgradient nach BRYDEN 1973,  $\theta$  nach FOFO-NOFF 1977,  $\sigma_\theta$  nach MILLERO 1981). Der vorliegende Datensatz beruht auf



einem näherungsweise zonalen Schnitt über den Nordatlantik, der lediglich einen kleinen Ausschnitt der vorwiegend in Nordost-Südwest-Richtung verlaufenden Vermischungslinie repräsentiert. Zudem liegt der gesamte östliche Teil des hydrographischen Schnittes in einem Bereich, in dem nach LEVITUS (1982) die Isopyknen zwischen 26.8 und 27.2 im Winter die Oberfläche erreichen. Für diesen Bereich wurden Phosphatkonzentrationen gefunden, die sehr nah am "preformed"-Wert liegen. Die in der Berechnung wichtige Bezugsgröße *APP* konnte daher nicht sinnvoll berechnet werden (Meßfehler in der Größenordnung der *APP*, z.T. negative Werte der *APP*). Die Isopykne 27.00 wurde in diesem Bereich auf einer Tiefe von nur etwa 100 m vorgefunden. Die betreffenden Stationen wurden von der Berechnung ausgenommen.

Wie an anderer Stelle bereits diskutiert, zeigen die beiden letzten Stationen 487, 488 sowie die Station 483 den Einfluß einer anderen Wassermasse aus der Labradorsee (SAW). Diese 3 Stationen wurden in der Berechnung nicht berücksichtigt, da hier die Annahme einer binären Mischung von Wassermassen selbst in erster Näherung nicht haltbar ist. Eine Reihe von Stationen mußten ebenfalls von der Berechnung ausgenommen werden, da "Ausreißer" für einen der Meßparameter identifiziert werden konnten. Die Berechnung ist insbesondere bei kleinen Differenzen zwischen gemessenen und "preformed"-Werten sehr sensibel für kleine Meßungenauigkeiten. Als Kriterium für die Auslassung von Proben wurde die Annahme paralleler bzw. antiparalleler Veränderungen der Nährstoff- bzw.  $O_2$ -Konzentrationen gewählt.

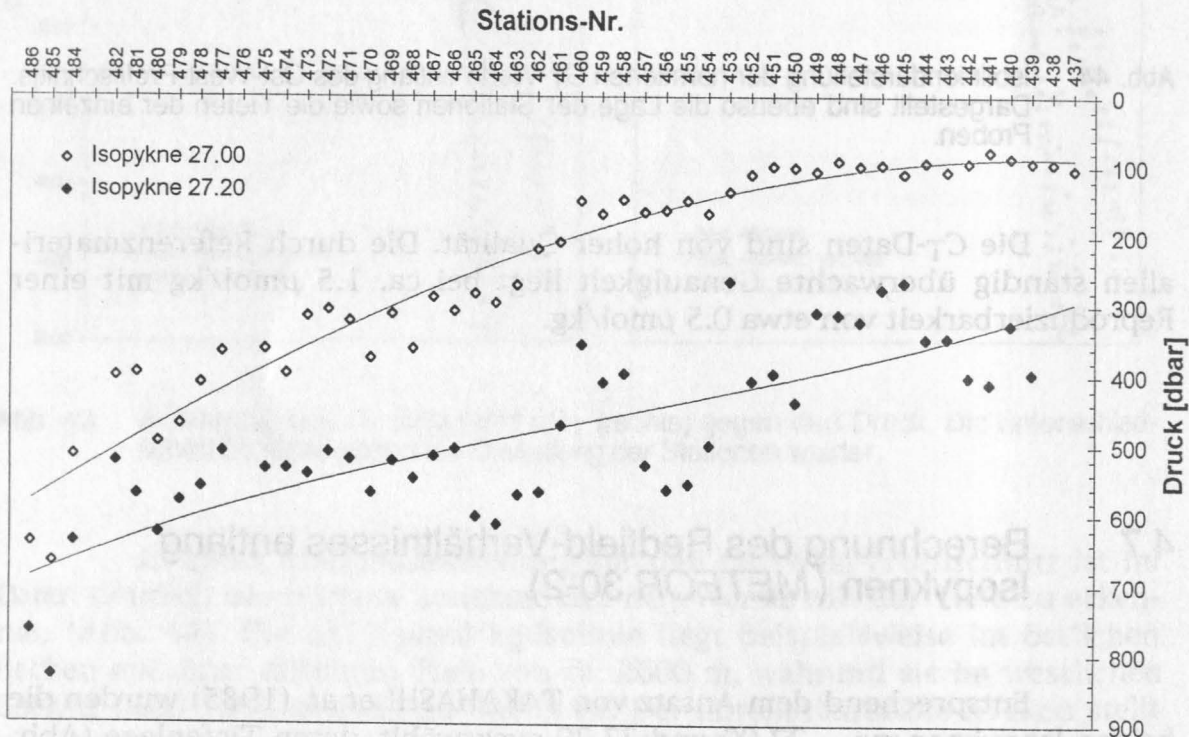


Abb. 45 Tiefenlage der beiden Isopyknen 27.00 und 27.20 auf 50 Stationen entlang des WOCE-Schnittes A2 im Nordatlantik.

Abb. 46 a, b zeigt die Beziehung zwischen  $\Theta$  und  $O_2$  sowie die aus dem Schnittpunkt dieser Ausgleichsgeraden mit der  $O_2$ -Sättigungskurve (nach WEISS 1970) berechneten Werte für  $\Theta^0$  und  $O_2^0$  (vgl. Tab. 8).

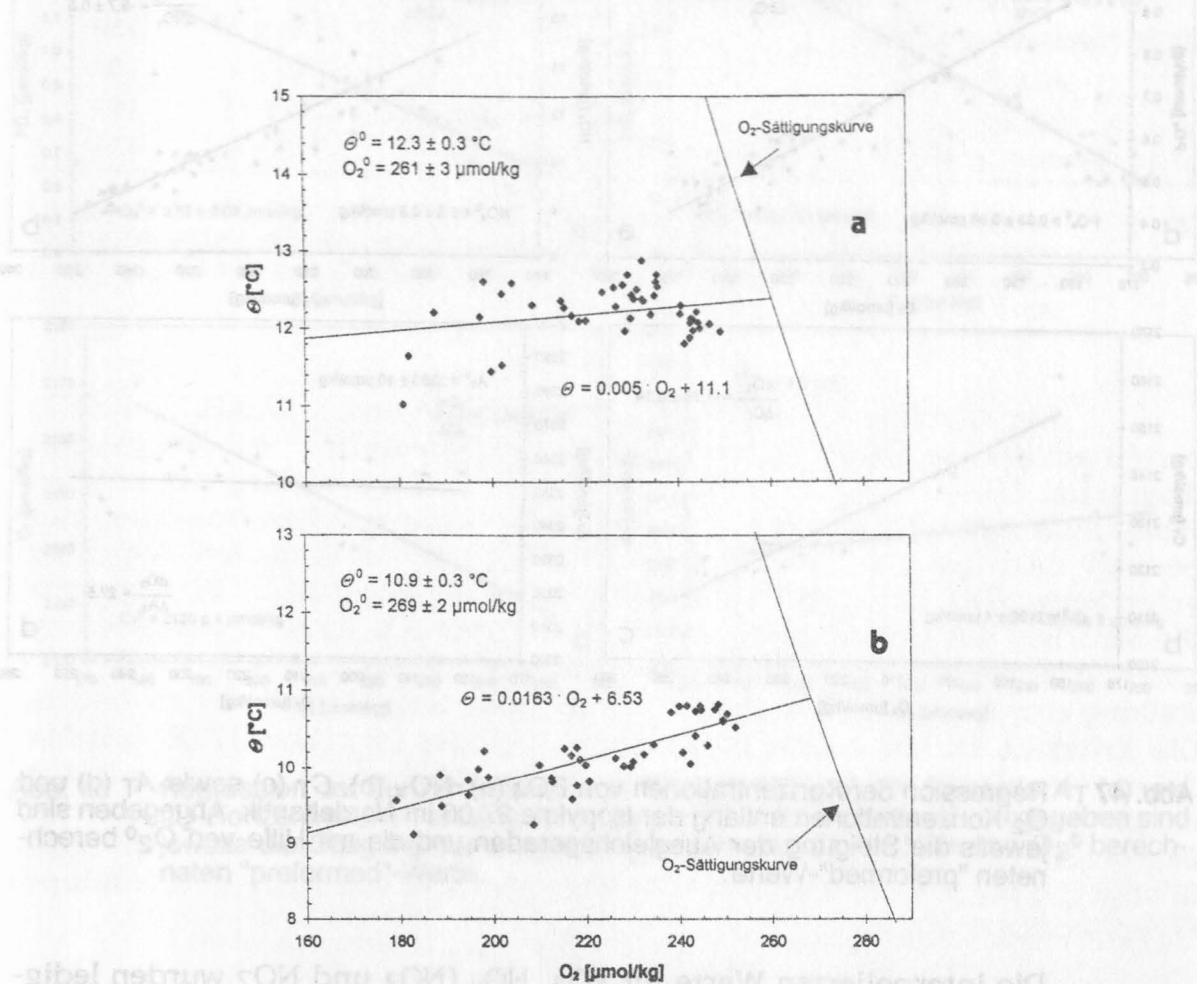


Abb. 46 Regression von potentieller Temperatur  $\Theta$  und  $O_2$ -Konzentration entlang den Isopyknen 27.00 (a) und 27.20 (b) im Nordatlantik. Die gestrichelte Linie ist die Sättigungskurve von  $O_2$  in Abhängigkeit der Temperatur. Der Schnittpunkt beider Linien bezeichnet die ungefähren "preformed"-Werte  $\Theta^0$  und  $O_2^0$ .

27.00 (NA)	6.24±0.3	3140±1	1.24±0.07	18.78±0.7	2345±3
27.00 (SA)	10.7±0.5	2550±2	0.21±0.04	2.8±0.6	2170±4
27.20 (NA)	12.4±0.3	261±2	0.005±0.001	1.3±0.7	2347±4
27.20 (SA)	2.1±0.1	337±4	1.2±0.07	21.9±0.4	2374±4

Tab. 8 Übersicht der "preformed" Werte auf den Isopyknen 27.00 und 27.20. Die in dieser Arbeit berechneten Werte sind angegeben in Klammern. Die Daten aus der Arbeit von TAKAHASHI et al. (1987) sind ohne Klammern angegeben und sind sowohl für den Nord- (NA) als auch für den Südatlantik (SA) angegeben.

Die über die Verteilung von APP, LTP, AOU/ANP, AOU/ACP sowie  $(O_2 - ZANP)/APP$  berechneten Werte für das Feld-Verhältnis der ausgewerteten Stationen im Nordatlantik sind in Tab. 9 zusammengefasst.

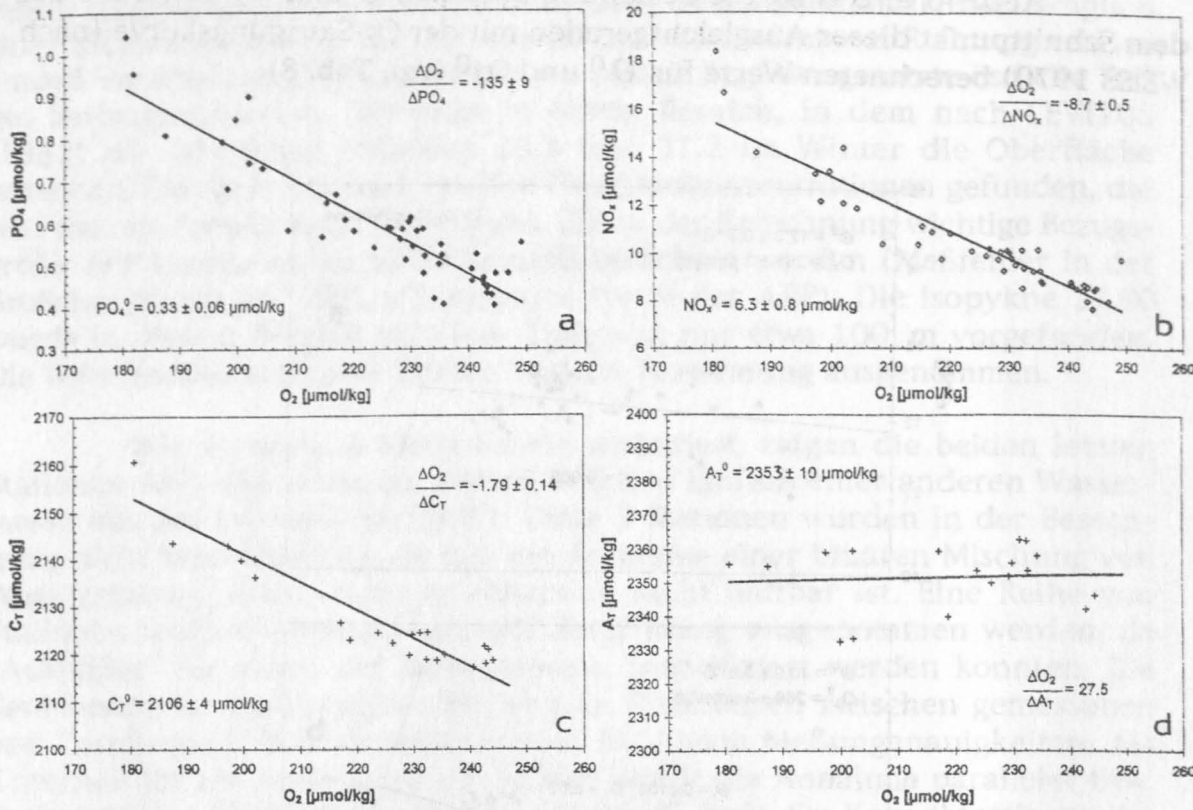


Abb. 47 Regression der Konzentrationen von  $\text{PO}_4$  (a),  $\text{NO}_x$  (b),  $\text{C}_T$  (c) sowie  $\text{A}_T$  (d) und  $\text{O}_2$ -Konzentrationen entlang der Isopykne 27.00 im Nordatlantik. Angegeben sind jeweils die Steigung der Ausgleichsgeraden und die mit Hilfe von  $\text{O}_2^0$  berechneten "preformed"-Werte.

Die interpolierten Werte für  $\text{PO}_4$ ,  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_3$  und  $\text{NO}_2$  wurden lediglich als Summe bestimmt),  $\text{C}_T$  und  $\text{A}_T$  in den Isopyknetiefen sind in den Abb. 47/48 a, b, c, d gegen die  $\text{O}_2$ -Konzentration mit den dazugehörigen Steigungen und den ermittelten "preformed"-Werten aufgetragen.

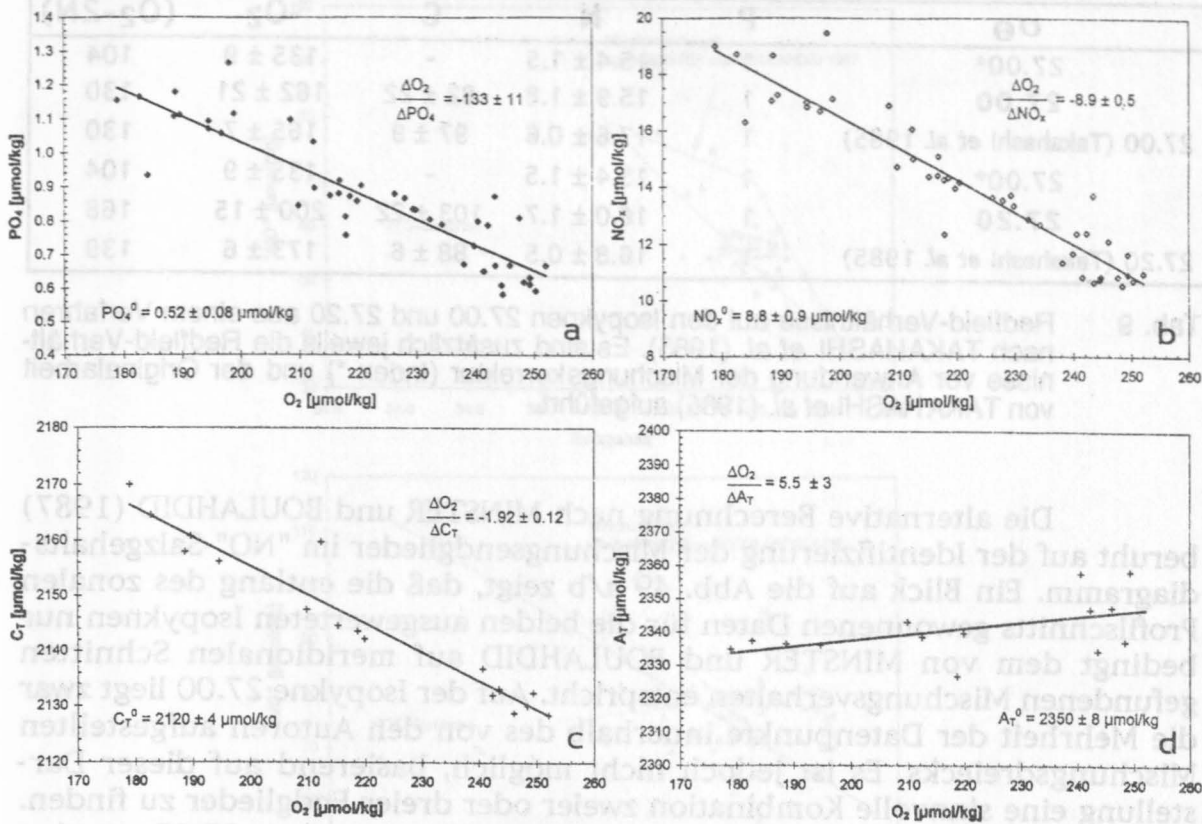


Abb. 48 Regression der Konzentrationen von  $PO_4$  (a),  $NO_x$  (b),  $C_T$  (c) sowie  $A_T$  (d) und  $O_2$ -Konzentrationen entlang der Isopykne 27.20 im Nordatlantik. Angegeben sind jeweils die Steigung der Ausgleichsgeraden und die mit Hilfe von  $O_2^0$  berechneten "preformed"-Werte.

$\sigma_\theta$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\theta^0$ [°C]	$O_2^0$ [μmol/kg]	$PO_4^0$ [μmol/kg]	$NO_x^0$ [μmol/kg]	$C_T^0$ [μmol/kg]	$A_T^0$ [μmol/kg]
<b>27.00</b>	<b>12.7±0.4</b>	<b>261±2</b>	<b>0.33±0.06</b>	<b>6.3±0.8</b>	<b>2106±4</b>	<b>2353±10</b>
27.00 (NA)	13.1±0.2	256±1	0.35±0.04	5.7±0.7	2086±5	2345±3
27.00 (SA)	6.2±0.3	300±3	1.22±0.07	16.2±0.9	2069±7	2277±4
<b>27.20</b>	<b>10.9±0.5</b>	<b>269±2</b>	<b>0.52±0.08</b>	<b>8.8±0.9</b>	<b>2120±4</b>	<b>2350±8</b>
27.20 (NA)	12.4±0.3	261±1	0.30±0.05	5.5±0.7	2099±5	2347±4
27.20 (SA)	2.1±0.1	332±1	1.81±0.02	25.0±0.4	2106±5	2274±4

Tab. 8 Übersicht der "preformed"-Werte auf den Isopyknen 27.00 und 27.20. Die in dieser Arbeit berechneten Werte erscheinen in Fettdruck. Die Daten aus der Arbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985) erscheinen im Normaldruck und sind sowohl für den Nord- (NA) als auch für den Südatlantik (SA) angegeben.

Die über die Verhältnisse  $AOU/APP$  ( $=O_2/P$ ),  $AOU/ANP$ ,  $AOU/ACP$  sowie  $(O_2-2ANP)/APP$  berechneten Werte für das Redfield-Verhältnis der ausgewerteten Stationen im Nordatlantik sind in Tab. 9 zusammengefaßt:



$\sigma_\theta$	P	N	C	-O <sub>2</sub>	(O <sub>2</sub> -2N)
27.00*	1	15.4 ± 1.5	-	135 ± 9	104
27.00	1	15.9 ± 1.8	82 ± 22	162 ± 21	130
27.00 (Takahashi et al. 1985)	1	17.6 ± 0.6	97 ± 9	165 ± 7	130
27.00*	1	15.4 ± 1.5	-	135 ± 9	104
27.20	1	16.0 ± 1.7	103 ± 22	200 ± 15	168
27.20 (Takahashi et al. 1985)	1	16.8 ± 0.5	88 ± 6	173 ± 6	139

Tab. 9 Redfield-Verhältnisse auf den Isopyknen 27.00 und 27.20 aus einem Verfahren nach TAKAHASHI et al. (1985). Es sind zusätzlich jeweils die Redfield-Verhältnisse vor Anwendung der Mischungskorrektur (Index \*) und der Originalarbeit von TAKAHASHI et al. (1985) aufgeführt.

Die alternative Berechnung nach MINSTER und BOULAHIDID (1987) beruht auf der Identifizierung der Mischungsendglieder im "NO"-Salzgehaltsdiagramm. Ein Blick auf die Abb. 49 a/b zeigt, daß die entlang des zonalen Profilschnitts gewonnenen Daten für die beiden ausgewerteten Isopyknen nur bedingt dem von MINSTER und BOULAHIDID auf meridionalen Schnitten gefundenen Mischungsverhalten entspricht. Auf der Isopykne 27.00 liegt zwar die Mehrheit der Datenpunkte innerhalb des von den Autoren aufgestellten Mischungsdreiecks. Es ist jedoch nicht möglich, basierend auf dieser Darstellung eine sinnvolle Kombination zweier oder dreier Endglieder zu finden. Die Kriterien für die Auswahl der Endglieder der Isopykne 27.00 wurden daher wie folgt festgelegt. Zum einen sollten die Endglieder geographisch möglichst weit entfernt liegen und auch in dieser Hinsicht "Endglieder" der Beprobungslinie sein. Des weiteren wurden die Endglieder so ausgewählt, daß in etwa die Minima- bzw. Maxima der Wertebereiche von AOU, PO<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub> und  $\Theta$  repräsentiert wurden.

## Ergebnisse

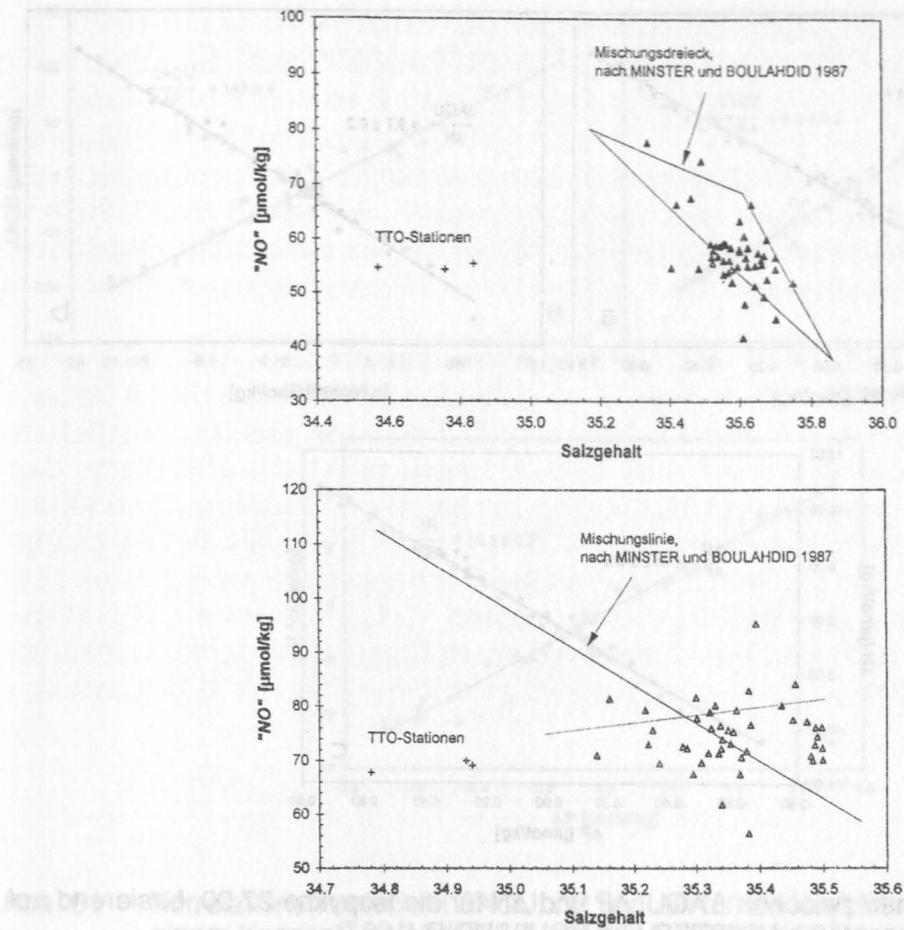


Abb. 49 Auftragung von  $\text{NO}^3$  gegen den Salzgehalt auf den Isopyknen 27.00 (a) und 27.20 (b). Dargestellt sind die von MINSTER und BOULAHID (1987) für den TTO-NAS-Datensatz gefundenen Mischungsverhältnisse sowie drei TTO-Stationen südlich der Grand Bank vor Neufundland. Die durch invertierte Symbole hervorgehobenen Datenpunkte wurden in der weiteren Betrachtung als Endglieder ausgewählt.

Schon auf der Isopykne 27.00 deutet sich eine Vermischung an, die in Richtung auf drei bei MINSTER und BOULAHID nicht berücksichtigte TTO-Stationen weist. Diese Stationen (nähere Angaben fehlen in der Arbeit) liegen südlich der Grand Bank vor Neufundland und stehen damit auch geographisch in einem klaren Zusammenhang mit dem beprobten Ost-West-Transect. Der Versuch, zwei Endglieder entlang dieser Ost-West-Vermischungslinie zu finden, führte auf der Isopykne nicht zu einem verwertbaren Ergebnis. Die nach Auswahl geeigneter Endglieder sich ergebenden Beziehungen zwischen  $\Delta\text{AOU}$ ,  $\Delta\text{N}$  und  $\Delta\text{P}$  sind in Abb. 50 a-c wiedergegeben.

Tab. 10 Redfield-Verhältnisse entlang des Transekts 27.00 und 27.20 aus der Berechnung nach MINSTER und BOULAHID (1987). Es sind zusätzlich die Redfield-Verhältnisse der Originalarbeit von MINSTER et al. (1983) angegeben.



## Ergebnisse

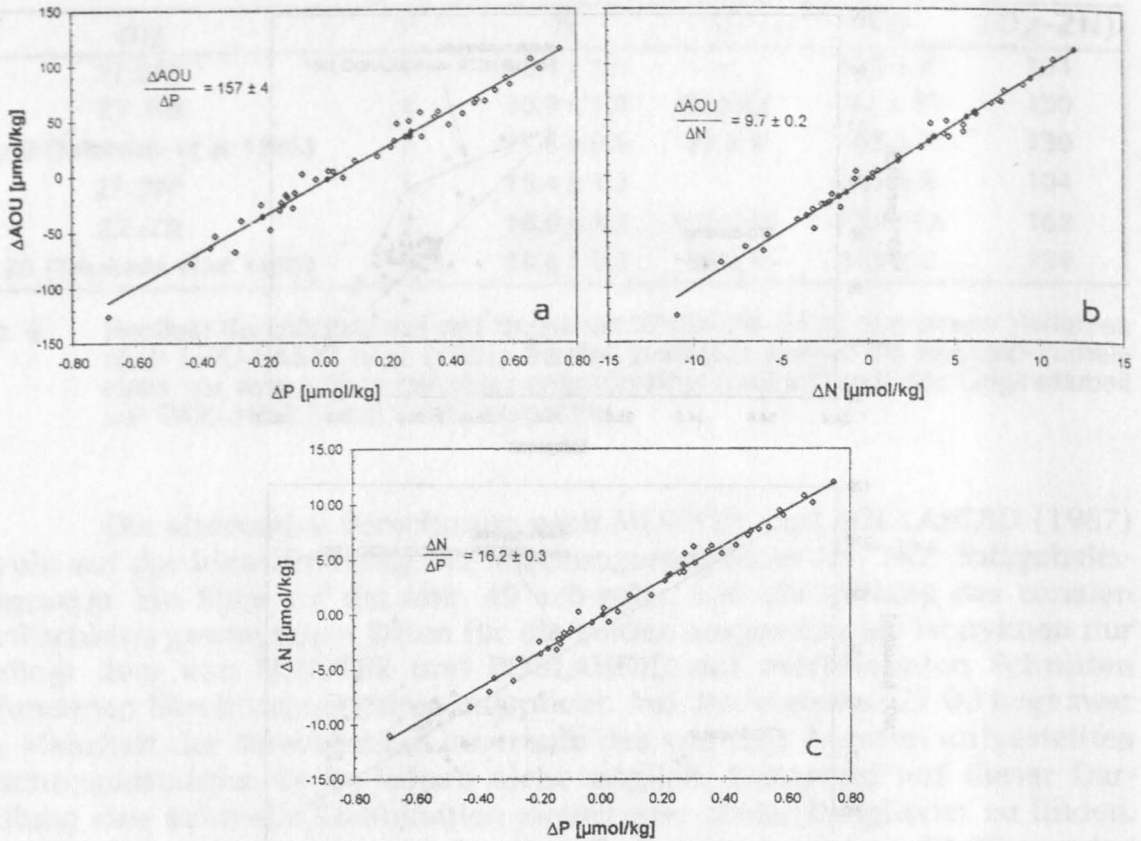


Abb. 50 Korrelationen zwischen  $\Delta\text{AOU}$ ,  $\Delta\text{P}$  und  $\Delta\text{N}$  für die Isopykne 27.00, basierend auf einem Konzept von MINSTER und BOULAHIDID (1987).

Deutlicher ausgeprägt ist der Mischungseffekt bei den Daten der Isopykne 27.20. Diese liegen bezüglich der Mischungslinie nach MINSTER und BOULAHIDID relativ eng zusammen und repräsentieren damit nur eine vergleichsweise geringe Nord-Süd-Komponente. Die hier als "Querkomponente" bezeichnete Mischung kann wiederum mit den TTO-Stationen südlich der Grand Bank in Verbindung gebracht werden, die von den Autoren als nicht einzuordnen ausgeschlossen wurden. Die Auswahl zweier Endglieder, die sowohl hinsichtlich dieser alternativen Mischungslinie als auch der geographischen Lage getroffen wurde, führt zu den im folgenden dargestellten Korrelationen (Abb. 51 a-c).

Ergebnisse

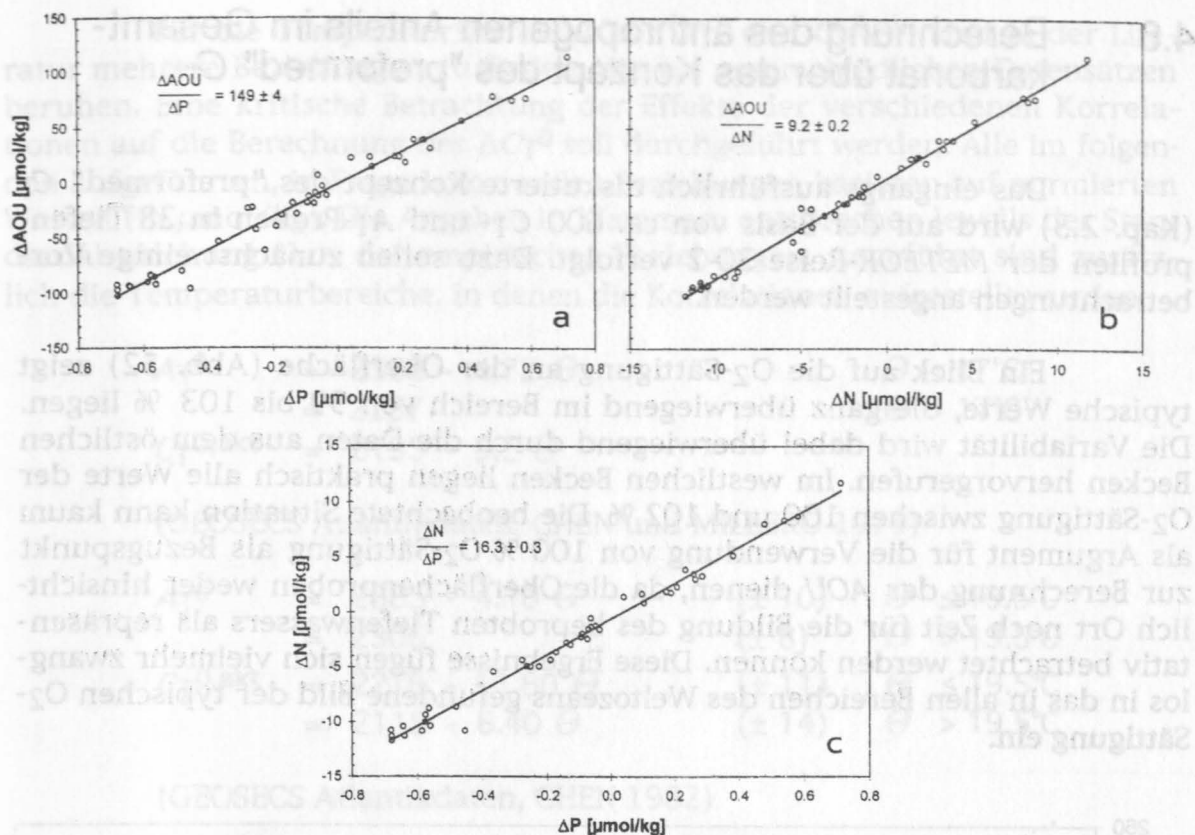


Abb. 51 Korrelationen zwischen  $\Delta AOU$ ,  $\Delta P$  und  $\Delta N$  für die Isopykne 27.20, basierend auf einem Konzept von MINSTER und BOULAHIDID (1987).

Aus den gefundenen linearen Zusammenhängen können direkt die Redfield-Verhältnisse für die Isopykne 27.20 abgeleitet werden. Für das N/P-Verhältnis wurden die Korrelationen  $\Delta P/\Delta N$  herangezogen, da sie einen deutlich geringeren Fehler aufweisen als eine Berechnung aus den Beziehungen für  $\Delta AOU/\Delta P$  und  $\Delta AOU/\Delta N$ .

$\sigma_\theta$	P	N	-O <sub>2</sub>
27.00	1	$16.2 \pm 0.3$	$157 \pm 4$
27.20	1	$16.3 \pm 0.3$	$149 \pm 4$
27.00 (M & B 1987)	1	16.3	157
27.20 (M & B 1987)	1	15.5	160
REDFIELD <i>et al.</i> (1963)	1	16	138

Tab. 10 Redfield-Verhältnisse entlang den Isopyknen 27.00 und 27.20 aus der Berechnung nach MINSTER und BOULAHIDID (1987). Es sind zusätzlich die Redfield-Verhältnisse der Originalarbeit von REDFIELD *et al.* (1963) angegeben.

#### 4.8 Berechnung des anthropogenen Anteils im Gesamtkarbonat über das Konzept des "preformed" $C_T$

Das eingangs ausführlich diskutierte Konzept des "preformed"  $C_T$  (Kap. 2.3) wird auf der Basis von ca. 600  $C_T$ - und  $A_T$ -Proben in 28 Tiefenprofilen der *METEOR*-Reise 30-2 verfolgt. Dazu sollen zunächst einige Vorüberlegungen angestellt werden.

Ein Blick auf die  $O_2$ -Sättigung an der Oberfläche (Abb. 52) zeigt typische Werte, die ganz überwiegend im Bereich von 99 bis 103 % liegen. Die Variabilität wird dabei überwiegend durch die Daten aus dem östlichen Becken hervorgerufen. Im westlichen Becken liegen praktisch alle Werte der  $O_2$ -Sättigung zwischen 100 und 102 %. Die beobachtete Situation kann kaum als Argument für die Verwendung von 100 %  $O_2$ -Sättigung als Bezugspunkt zur Berechnung der  $AOU$  dienen, da die Oberflächenproben weder hinsichtlich Ort noch Zeit für die Bildung des beprobten Tiefenwassers als repräsentativ betrachtet werden können. Diese Ergebnisse fügen sich vielmehr zwanglos in das in allen Bereichen des Weltozeans gefundene Bild der typischen  $O_2$ -Sättigung ein.

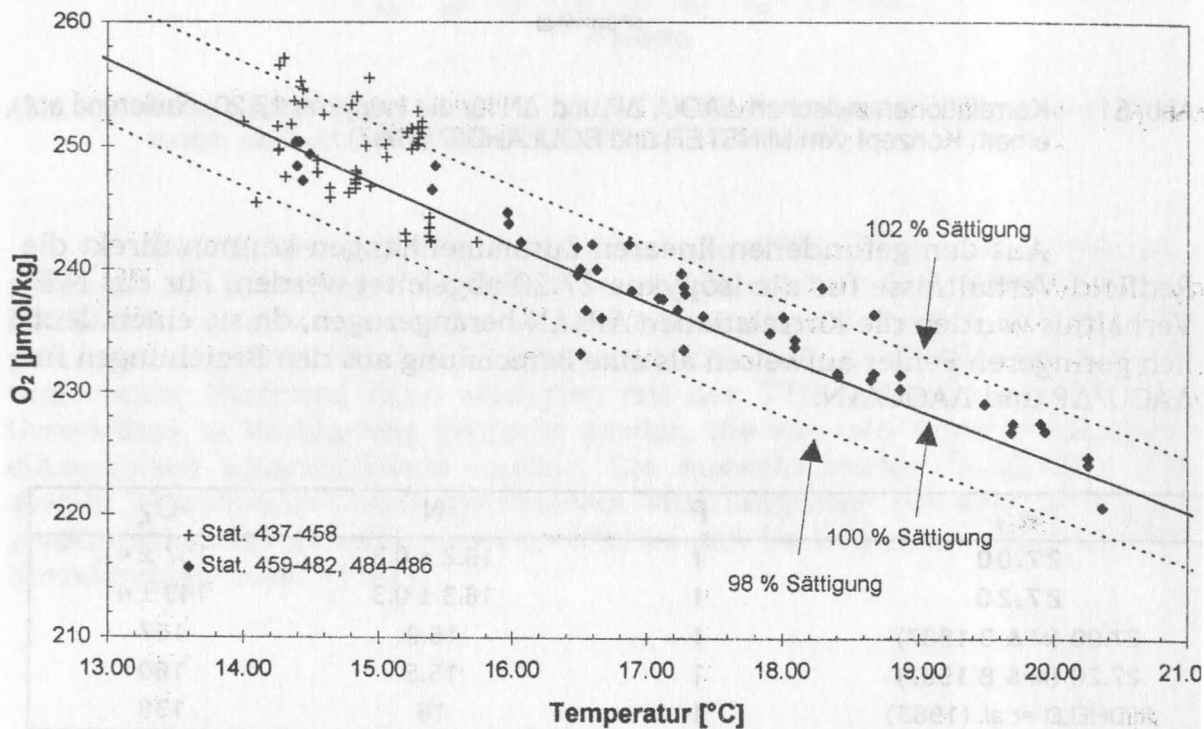


Abb. 52 Auftragung der "mixed layer"-Werte (obere 40 m) der  $O_2$ -Sättigung gegen den Druck. Die punktierte Linie entspricht 100 %  $O_2$ -Sättigung (nach WEISS 1970).

Für die Temperaturkorrektur von  $A_T^0$  und  $C_T^{0,akt}$  sind in der Literatur mehrere Beziehungen zu finden, die auf unterschiedlichen Datensätzen beruhen. Eine kritische Betrachtung der Effekte der verschiedenen Korrelationen auf die Berechnung des  $\Delta C_T^0$  soll durchgeführt werden. Alle im folgenden aufgeführten, in Frage kommenden Beziehungen basieren auf normierten Werten (in  $\mu\text{mol/kg}$ ). Die Angaben in Klammern entsprechen jeweils der Standardabweichung ( $1\sigma$ ) der empirischen Beziehungen. Angeführt sind zusätzlich die Temperaturbereiche, in denen die Korrelationen aufgestellt wurden:

$$\begin{aligned} A_T^0 &= 2368 - 4.72 \Theta & \Theta < 17^\circ\text{C} \\ &= 2287 & \Theta > 17^\circ\text{C} \\ C_T^{0,akt} &= 2195 - 9.5 \Theta \end{aligned}$$

(GEOSECS Atlantikdaten, CHEN und MILLERO 1979)

$$\begin{aligned} A_T^0 &= 2385 - 4.10 \Theta & (\pm 10) & \Theta \leq 19.5^\circ\text{C} \\ &= 2306 & (\pm 8) & \Theta > 19.5^\circ\text{C} \\ C_T^{0,akt} &= 2219 - 11.80 \Theta & (\pm 11) & \Theta \leq 19.5^\circ\text{C} \\ &= 2115 - 6.40 \Theta & (\pm 14) & \Theta > 19.5^\circ\text{C} \end{aligned}$$

(GEOSECS Atlantikdaten, CHEN 1982)

$$\begin{aligned} A_T^0 &= 2314.6 - 0.6 \Theta & (\pm 5.7) \\ C_T^{0,akt} &= 2171 - 5.7 \Theta & (\pm 11.1) \end{aligned}$$

(Europäisches Nordmeer, Daten von 1982, CHEN *et al.* 1990)

Aus den während der *METEOR*-Reise 30-2 gewonnenen Oberflächen-daten für  $C_T$  und  $A_T$  (Proben aus der "mixed layer") wurde eine entsprechende Beziehung für  $C_T^{0,akt}$  und  $A_T^0$  berechnet (lineare Regression). Die  $nC_T$ - $\Theta$ -Beziehung ist in Abb. 53 mit den gefundenen Korrelationen sowie dem Fehler der Anpassung wiedergegeben. Die Stationen der 3. Gruppe zeigen den Einfluß des SAW mit einer eigenen  $nC_T$ - $\Theta$ -Beziehung, die für die Berechnung ebenso wie die betreffenden Proben nicht herangezogen wurde. Es ergeben sich die folgenden Beziehungen ( $\pm 1\sigma$ ):

$$\begin{aligned} A_T^0 &= 2319 & (\pm 10.5) \\ C_T^{0,akt} &= 2195 - 10.25 \Theta & (\pm 7.6) \end{aligned}$$



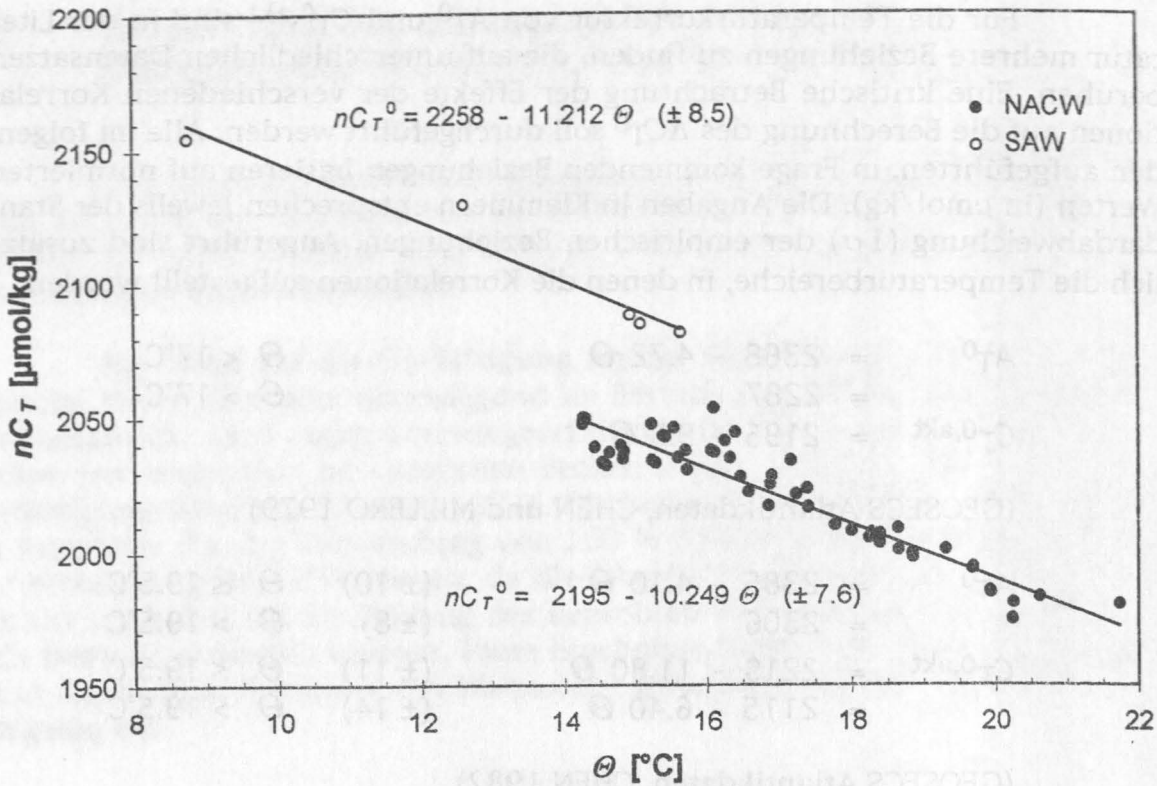


Abb. 53 Auftragung von  $nC_T$  gegen  $\theta$  für die "mixed layer"-Proben aus allen 28 Stationen. Für die Stationen der 3. Gruppe (SAW) findet sich eine eigene Korrelation.

Die Superposition der für den Nordatlantik zur Verfügung stehenden Temperaturkorrelationen für  $C_T^0$  in Abb. 54 zeigt die prinzipielle Übereinstimmung der gefundenen Beziehung mit den Funktionen aus der Literatur. Lediglich die für den Bereich des Europäischen Nordmeeres gewonnene Beziehung (CHEN *et al.* 1990) zeichnet sich durch eine größere Steigung aus. Diese Diskrepanz ist insofern wichtig, als das Europäische Nordmeer als bedeutendstes Bildungsgebiet des NADW und daher als wichtige Referenz in dieser Berechnung gilt. Inwieweit diese Korrelation für den Ansatz des  $\Delta C_T^0$  Gültigkeit besitzt, kann nicht klar beurteilt werden. Es muß berücksichtigt werden, daß zwischen den Beprobungszeiten z.T. mehr als 20 Jahre liegen (1972-1994), in denen eine Änderung der  $C_T$ -Werte stattgefunden hat. Die auf den GEOSECS-Daten beruhenden Korrelationen konnten von der weiteren Verwendung ausgeschlossen werden, da die für anthropogen unbelastetes Tiefenwasser berechneten  $\Delta C_T^0$ -Werte mit 40-45  $\mu\text{mol/kg}$  dem anthropogenen Signal der 70er Jahre entsprechen, während für die gegenwärtige Atmosphäre Werte um 60  $\mu\text{mol/kg}$  zu erwarten sind.

Auch die Korrelation nach CHEN *et al.* (1990) beruht auf einer Beprobung vor mehr als 10 Jahren (HUDSON-Reise 1982). Ein Vergleich der nach CHEN (1990) und der in dieser Arbeit gefundenen Korrelation berechneten  $\Delta C_T^0$ -Werte zeigt unterhalb von 1500 m nur einen sehr geringen Unter-



schied von 0-5  $\mu\text{mol/kg}$ . Dabei sind die nach CHEN (1990) berechneten Werte stets etwas größer. Berücksichtigt man den Anstieg des  $C_T$ -Gehalts im Oberflächenwasser der Norwegen- und Grönlandsee, so ist davon auszugehen, daß die Korrelation nach CHEN bei unveränderter Steigung einen um maximal 8  $\mu\text{mol/kg}$  größeren Achsenabschnitt erhält. Der Wert von 8  $\mu\text{mol/kg}$  entspricht einem vollständig equilibrierten Oberflächenwasser der Norwegen-/Grönlandsee mit einem Revellefaktor von 14. Je nach mittlerem Sättigungsgrad des Meerwassers zum Zeitpunkt der Tiefenwasserbildung liegt dieser Korrekturwert unter 8  $\mu\text{mol/kg}$ . Eine Anwendung dieses Korrekturwertes würde die nach CHEN (1990) erhaltenen  $\Delta C_T^0$ -Werte erniedrigen und die Differenz der beiden Ansätze aufheben (bzw. leicht überkompensieren). Angesichts der Genauigkeit des gesamten Konzeptes ist die vorgefundene Übereinstimmung als gut zu beurteilen. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die aus dem eigenen Datensatz ermittelte Korrelation in vollem Umfang anwendbar ist. Die Korrelation von CHEN (1990) führt ebenso wie ältere Korrelationen auf der Basis von GEOSECS-Daten für Tiefen zwischen 0 und 1500 m zu unrealistischen Werten, die z.B. direkt an der Oberfläche die völlige Abwesenheit von anthropogenem  $\text{CO}_2$  anzeigen.

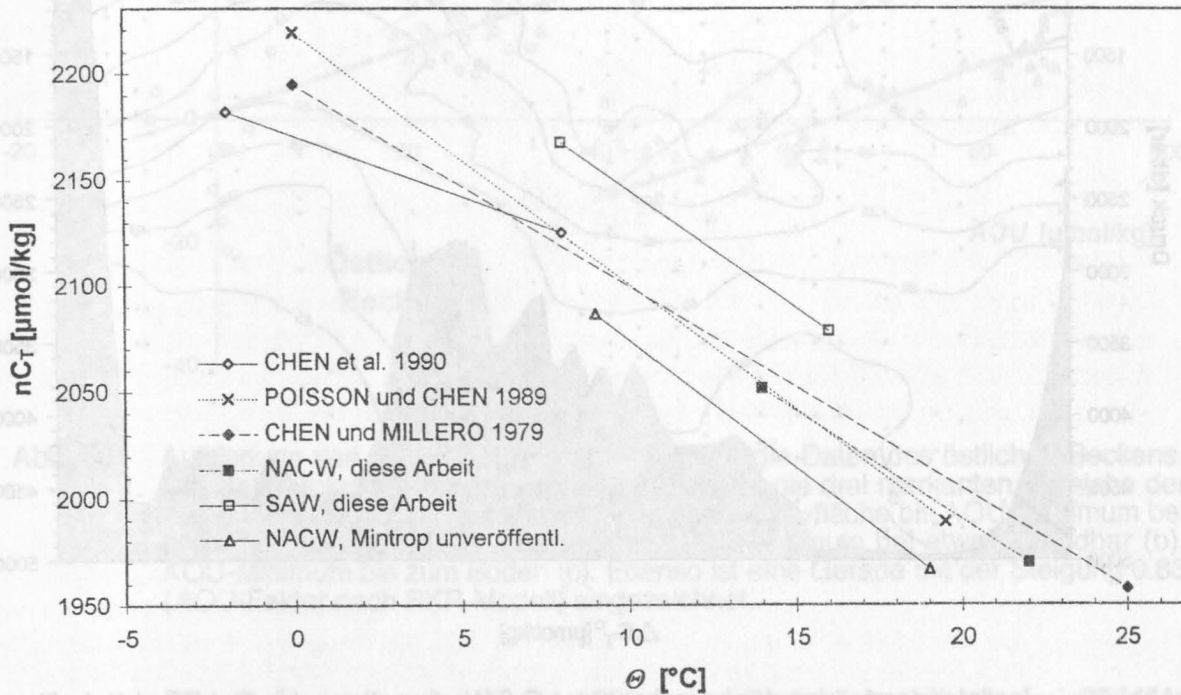


Abb. 54 Superposition der  $nC_T$ - $\Theta$ -Korrelationen aus der Literatur, dieser Arbeit und einer früheren Arbeit von Mintrop (unveröffentlicht) für den Bereich des Atlantiks. Die Endpunkte der Geraden bezeichnen den Temperaturbereich, auf dem die Bestimmung der jeweiligen Korrelation beruht.

In Abb. 55 ist eine Isoliniendarstellung sämtlicher berechneter  $\Delta C_T^0$ -Werte wiedergegeben. Für den Bereich des westlichen Beckens wurden die

tieferen Proben ( $> 700$  dbar) der Stationen 483, 487 und 488 in die Berechnung mit einbezogen, da keine Abweichung vom allgemeinen Trend des Beckens zu beobachten ist. Zwei auffällige Charakteristika springen sofort ins Auge. Zum einen ist die Eindringtiefe des anthropogenen Signals beachtlich. Im westlichen Becken werden selbst im Tiefenwasser nicht die für anthropogen unbelastetes Wasser zu erwartenden Werte von etwa  $60 \mu\text{mol/kg}$  erreicht. Es ist davon auszugehen, daß hier die gesamte Wassersäule bis zum Boden mehr oder minder stark vom anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Signal durchdrungen ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit anderen Arbeiten (CHEN 1982, 1987, 1993). Als zweites auffälliges Merkmal sei der Unterschied zwischen beiden Becken genannt, der sich auch in den  $\Delta C_T^0$ -Werten manifestiert. Im östlichen Becken wird im Tiefenwasser ein anthropogen unbelasteter Wasserkörper vorgefunden. Die Eindringtiefe des Signals liegt mit maximal etwa 3500 m deutlich unter der des westlichen Beckens.

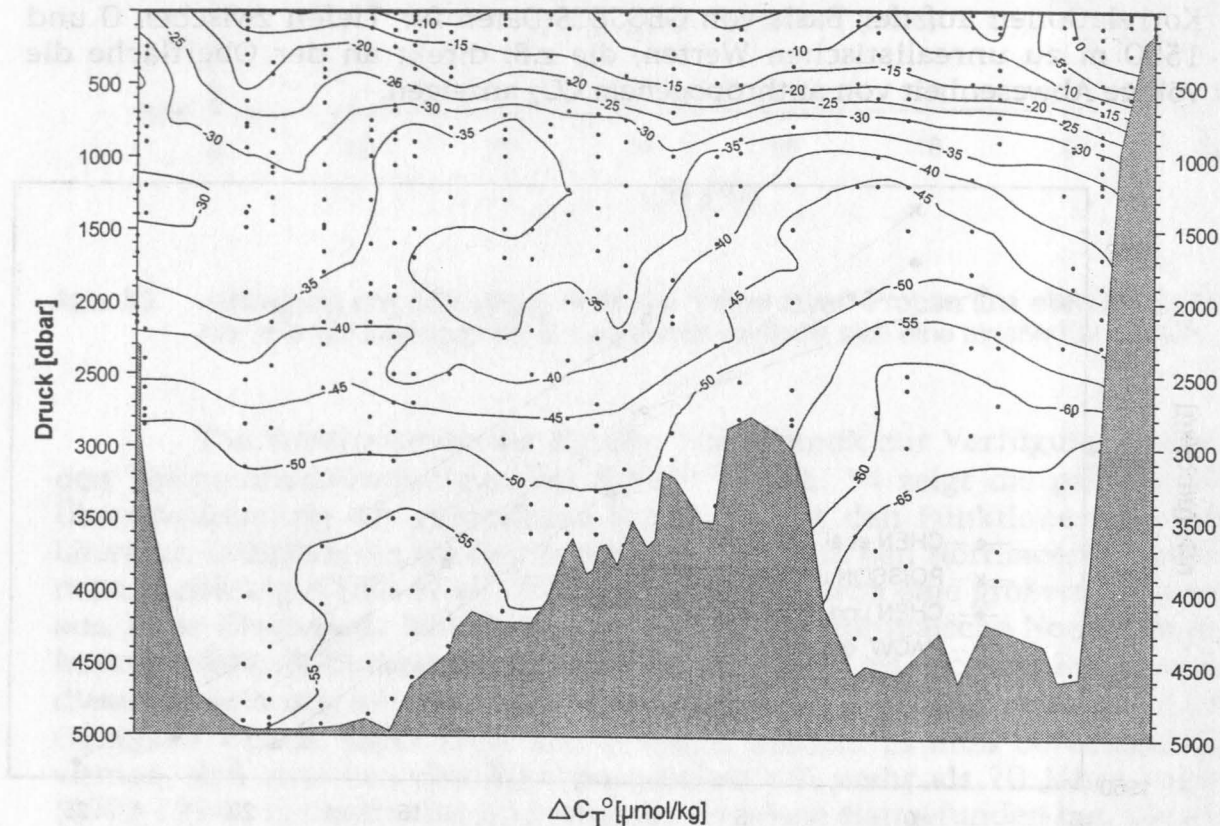


Abb. 55 Isoliniendarstellung der berechneten  $\Delta C_T^0$ -Werte entlang des Ost-West-Schnittes der METEOR-Reise 30-2.

Der Versuch, aus dem gewonnenen Datensatz einen Wert für den AOU-Faktor zu ermitteln, beruht auf folgender Vorgehensweise. Durch Einsetzen und Umformen der Gleichungen (40) und (48) wird die Beziehung (91) erhalten:

$$\Delta C_T - 0.5 \Delta A_T = 0.823 \cdot AOU + \Delta C_T^0 \quad (91)$$

mit

$$\Delta C_T = C_T - C_T^{0, \text{akt}}$$

$$\Delta A_T = A_T - A_T^0$$

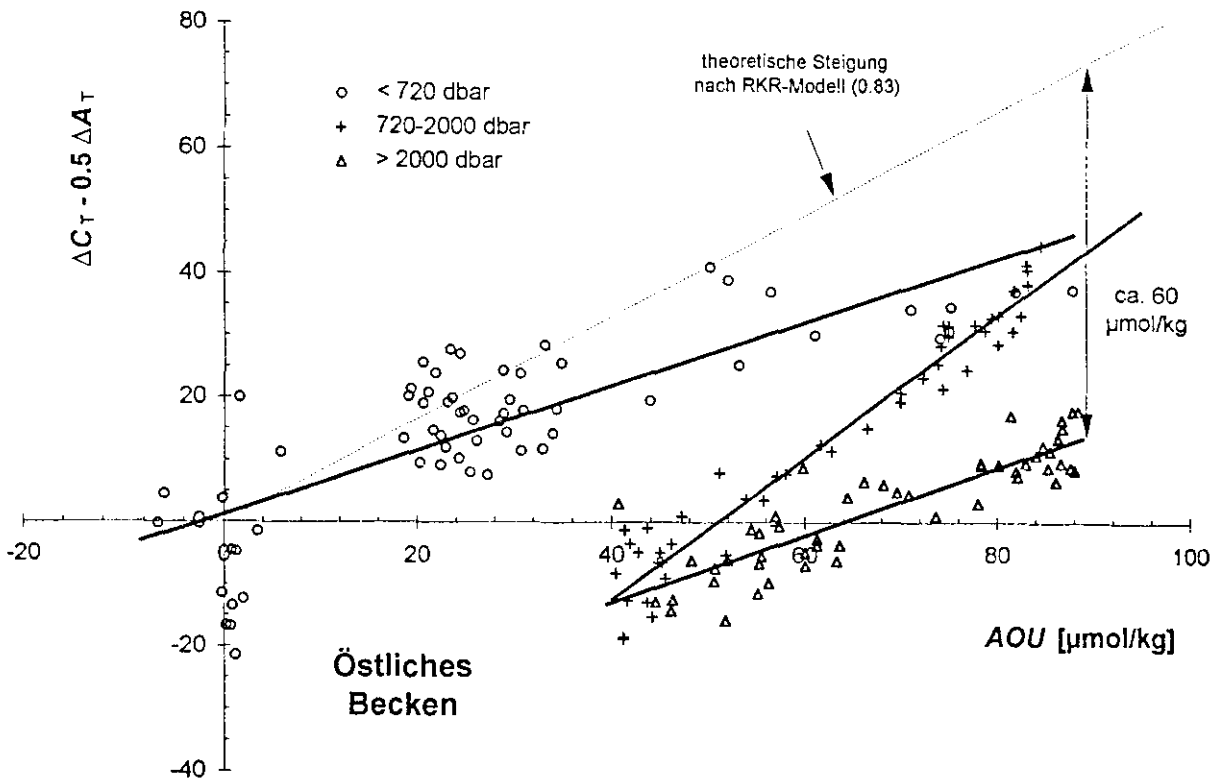


Abb. 56 Auftragung von  $\Delta C_T - 0.5 \Delta A_T$  gegen AOU für die Daten des östlichen Beckens. Die Daten folgen linearen Beziehungen, die für die drei markanten Bereiche der AOU-Tiefenprofile aufgestellt werden können: Oberfläche bis AOU-Maximum bei etwa 720 dbar (a), AOU-Maximum bis AOU-Minimum bei etwa 2000 dbar (b), AOU-Minimum bis zum Boden (c). Ebenso ist eine Gerade mit der Steigung 0.83 (AOU-Faktor nach RKR-Modell) eingezeichnet..

Die Auftragung der linken Seite der Gleichung, die ja keinerlei *a priori*-Informationen über das Redfield-Verhältnis enthält, gegen AOU sollte für anthropogen unbelastetes Wasser eine lineare Beziehung liefern, aus deren Steigung der gültige AOU-Faktor ermittelt werden kann. Der Achsenabschnitt liefert zugleich die Größe des anthropogenen Signals. Der in der jüngeren Literatur und dieser Arbeit verwendete Faktor von 0.78 (statt des theoretischen RKR-Wertes von 0.83) ist auf diese Weise aus verschiedenen Datensätzen ermittelt worden. Die Abb. 56 und 57 zeigen die Ergebnisse der Auftragung nach Gleichung (91) für das westliche und östliche Becken. Aufgrund der schon diskutierten Beobachtung, daß das anthropogene Signal im Westen

über die volle Wassersäule eingedrungen ist, kann hier kein Wert für den AOU-Faktor ermittelt werden. Die Beziehung zwischen  $\Delta C_T - 0.5 \Delta A_T$  und AOU ist durch den über die gesamte Wassersäule variablen Anteil des anthropogenen  $\text{CO}_2$  verfälscht. Auch im östlichen Becken ist die Bestimmung des AOU-Faktors praktisch nicht möglich, da lediglich in Tiefen von mehr als 3500 m anthropogen unbeeinflusstes Wasser aufgefunden wird. Der AOU-Bereich der betreffenden Proben ist jedoch so schmal, daß keine sichere Bestimmung durchgeführt werden kann. Der Nordatlantik stellt mit seiner maximalen Eindringtiefe ein Seegebiet dar, in dem der AOU-Faktor auf diesem Weg nicht bestimmt werden kann.

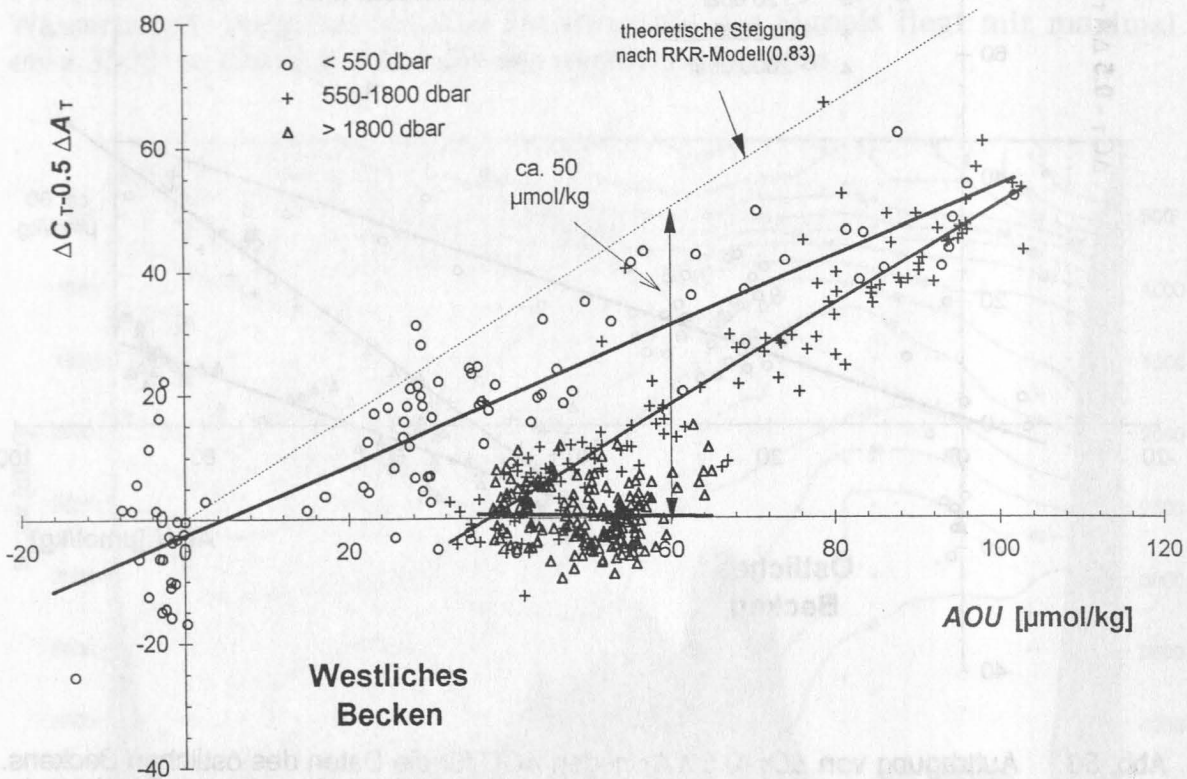


Abb. 57 Auftragung von  $\Delta C_T - 0.5 \Delta A_T$  gegen AOU für die Daten des westlichen Beckens. Die Daten folgen drei linearen Beziehungen, die für die drei markanten Bereiche der AOU-Tiefenprofile aufgestellt werden können: Oberfläche bis AOU-Maximum bei etwa 550 dbar (a), AOU-Maximum bis AOU-Minimum bei etwa 1800 dbar (b), AOU-Minimum bis zum Boden (c). Ebenso ist eine Gerade mit der Steigung 0.83 (AOU-Faktor nach RKR-Modell) eingezeichnet.



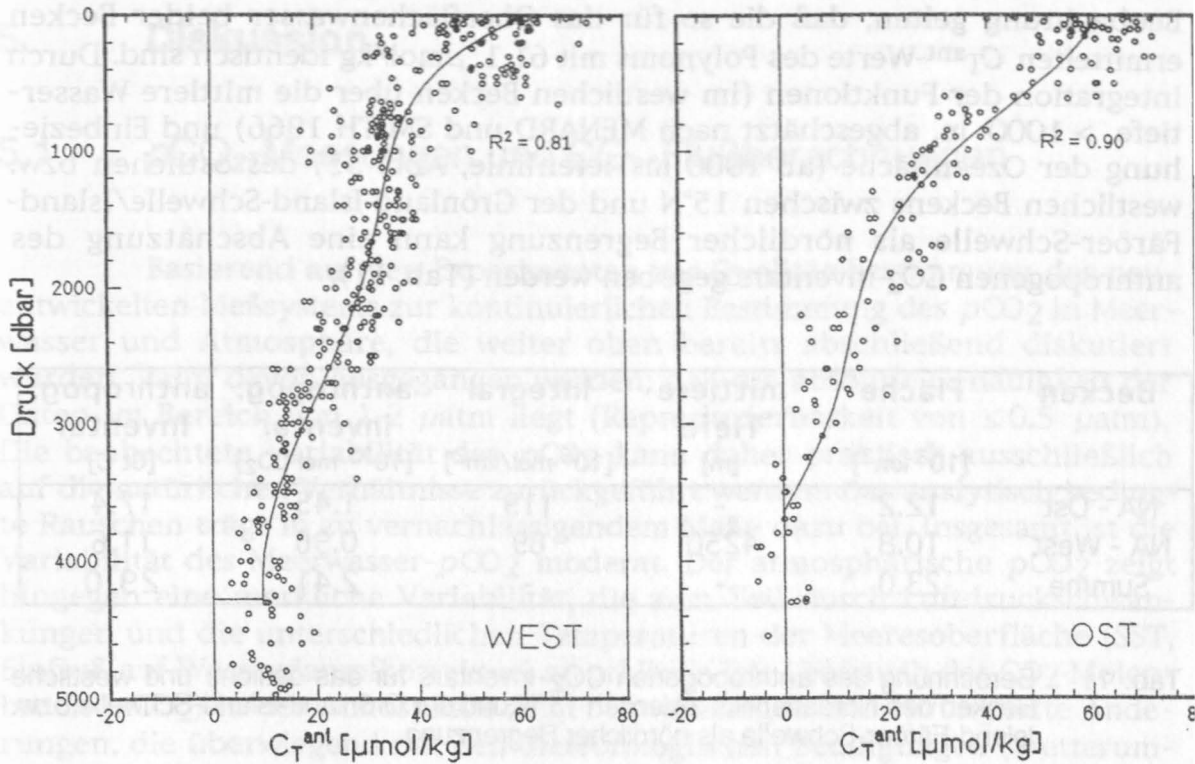


Abb. 58 Kumulierte Tiefenprofile des anthropogenen Gesamtkarbonatanteils  $C_T^{\text{ant}}$  und Fitpolynome im westlichen (links) und östlichen Becken (rechts) des Nordatlantiks.

Die klare Trennung der beiden Becken und die gute Übereinstimmung der  $\Delta C_T^0$ -Profile innerhalb der beiden Becken erlauben den Versuch einer Bilanzrechnung des anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Inventars im Nordatlantik zwischen  $15^\circ\text{N}$  und ca.  $65^\circ\text{N}$ . Um das Inventar zu berechnen, wurde der Mittelwert der anthropogen unbeeinflussten  $\Delta C_T^0$ -Werte im Tiefenwasser des östlichen Beckens (3400-4600 dbar) als Referenzwert  $\Delta C_T^{0,\text{ref}}$  für den gesamten Bereich des Nordatlantiks definiert. Dieses Verfahren war unumgänglich, da im westlichen Becken kein anthropogen unbeeinflusster Referenzwert im Tiefenwasser existiert. Es impliziert die Annahme, daß der Referenzwert  $\Delta C_T^{0,\text{ref}}$  für beide Becken Gültigkeit besitzt. Über Gleichung (92) kann dann für jede Probe ein absoluter (positiver) Wert für den anthropogenen Anteil ( $C_T^{\text{ant}}$ , auch als "excess  $\text{CO}_2$ " bezeichnet) des Gesamtkarbonats ermittelt werden:

$$C_T^{\text{ant}} = \Delta C_T^0 - \Delta C_T^{0,\text{ref}} \quad (92)$$

Aus den auf diese Weise gewonnenen  $C_T^{\text{ant}}$ -Profilen wurde für jedes Becken ein Fitpolynom 5. Grades berechnet, das die becken-typischen Verhältnisse recht gut wiedergibt:  $R^2 = 0.90$  (Ost),  $R^2 = 0.81$  (West) (Abb. 58). Die hierbei beobachtete Streuung der  $C_T^{\text{ant}}$ -Werte ist überwiegend in der geringeren Reproduzierbarkeit der potentiometrischen Alkalinitätsbestimmung begründet. Als Indiz für die Berechtigung des gewählten Verfahrens kann die



Beobachtung gelten, daß die so für das Oberflächenwasser beider Becken ermittelten  $C_{Tant}$ -Werte des Polynoms mit  $61.1 \mu\text{mol/kg}$  identisch sind. Durch Integration der Funktionen (im westlichen Becken über die mittlere Wassertiefe  $> 1000 \text{ m}$ , abgeschätzt nach MENARD und SMITH 1966) und Einbeziehung der Ozeanfläche (ab  $1000 \text{ m}$ -Tiefenlinie, Abb. 55) des östlichen bzw. westlichen Beckens zwischen  $15^\circ\text{N}$  und der Grönland-Island-Schwelle/Island-Färöer-Schwelle als nördlicher Begrenzung kann eine Abschätzung des anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Inventars gegeben werden (Tab. 11).

Becken	Fläche [ $10^6 \text{ km}^2$ ]	mittlere Tiefe [m]	Integral [ $10^6 \text{ mol/km}^2$ ]	anthropog. Inventar [ $10^{15} \text{ mol CO}_2$ ]	anthropog. Inventar [Gt C]
NA - Ost	12.2	-	119	1.45	17.4
NA - West	10.8	4250	89	0.96	11.6
Summe	23.0	-	-	2.41	29.0

Tab. 11 Berechnung des anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Inventars für das östliche und westliche Becken des Nordatlantiks zwischen  $15^\circ\text{N}$  und der Grönland-Island-Schwelle bzw. Island-Färöer-Schwelle als nördlicher Begrenzung.

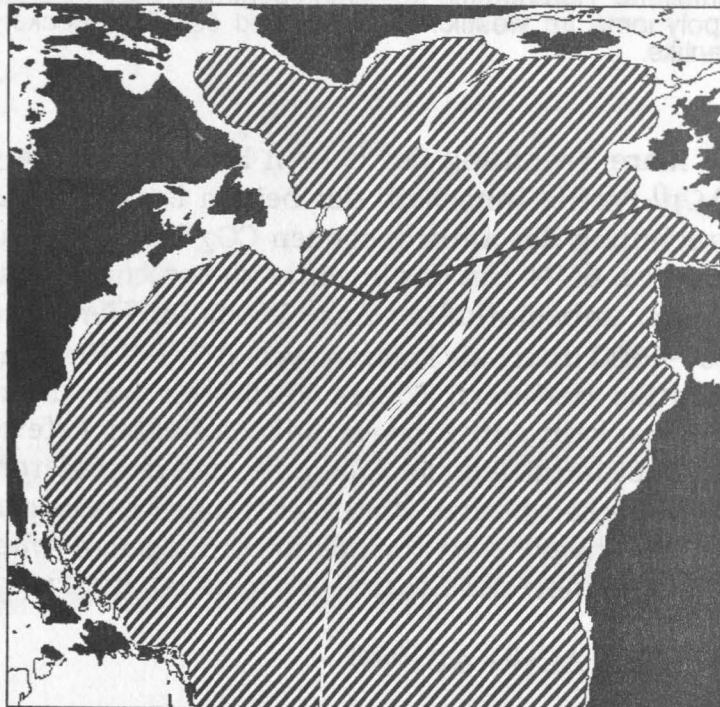


Abb. 59 Darstellung der Flächen des Nordatlantiks (flächentreu), die bei der Berechnung des anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Inventars berücksichtigt wurden. Als Grenzen wurden die  $1000\text{-m}$ -Tiefenlinie, die Kammlinie des mittelatlantischen Rückens,  $15^\circ\text{N}$  und die Grönland-Island-Schwelle/Island-Färöer-Schwelle gewählt. Für jedes Becken wurde ein individuelles Fitpolynom berechnet.

## 5. Diskussion

### 5.1 $p\text{CO}_2$ -Messungen und $\text{CO}_2$ -Flußberechnungen

Basierend auf den Experimenten zur Qualitätsbestimmung des neu-entwickelten Meßsystems zur kontinuierlichen Bestimmung des  $p\text{CO}_2$  in Meerwasser und Atmosphäre, die weiter oben bereits abschließend diskutiert wurden, kann davon ausgegangen werden, daß die absolute Genauigkeit der Daten im Bereich von  $1\text{--}2\ \mu\text{atm}$  liegt (Reproduzierbarkeit von  $\leq 0.5\ \mu\text{atm}$ ). Die beobachtete Variabilität des  $p\text{CO}_2$  kann daher praktisch ausschließlich auf die natürlichen Verhältnisse zurückgeführt werden. Das analytisch bedingte Rauschen trägt in zu vernachlässigendem Maße dazu bei. Insgesamt ist die Variabilität des Meerwasser- $p\text{CO}_2$  moderat. Der atmosphärische  $p\text{CO}_2$  zeigt hingegen eine merkliche Variabilität, die zum Teil durch Luftdruckschwankungen und die unterschiedlichen Temperaturen der Meeresoberfläche (SST, Einfluß auf Wasserdampfkorrektur) zu erklären ist. Aber auch der  $\text{CO}_2$ -Molenbruch ( $x\text{CO}_2$ ) in der Atmosphäre zeigt Schwankungen und sprunghafte Änderungen, die überwiegend mit den meteorologischen Bedingungen (Wetterumschwung, Durchzug von Fronten, Inversionswetterlage) in Zusammenhang stehen. Ein Vergleich mit den langjährigen  $\text{CO}_2$ -Messungen auf Sable Island (HIGUCHI *et al.* 1995) zeigt eine durchaus vergleichbare Variabilität.

Die vorgefundene spätsommerliche Situation ist von einem geringen Einfluß der Primärproduktion auf den  $p\text{CO}_2$  gekennzeichnet. Die in der Oberflächenschicht praktisch aufgebrauchten Nährstoffe schließen ohnehin eine nennenswerte Primärproduktivität aus. Auch die Wassertemperatur kann die vorgefundene Verteilung des  $p\text{CO}_2$  nicht erklären. Während der Ostwärtsbewegung des Oberflächenwassers kommt es trotz der erheblichen Temperaturabnahme zu einer leichten Erhöhung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ , die durch  $\text{CO}_2$ -Aufnahme aus der Atmosphäre erklärbar ist. Ein Vergleich mit  $C_T$ -Daten bestätigt diese Interpretation. Eine entsprechende Einmischung von Wasser mit einem höheren  $p\text{CO}_2$  aus tieferen Schichten ist vermutlich von untergeordneter Bedeutung. Im ozeanischen Zirkulationsgefüge ist diese Beobachtung wichtig. Die nach Nordosten transportierten Wassermassen stellen einen Teil der "conveyor belt"-Zirkulation dar. In einer vereinfachten Sichtweise kann dieses oberflächennah nach Norden transportierte Wasser als eine Art Kondensator betrachtet werden, dessen Kapazität durch die Änderung von Temperatur und Salzgehalt thermodynamisch bestimmt ist. Wenn ein Teil dieses Wassers schließlich in den Tiefenwasserbildungsgebieten der Grönlandsee im Zuge der thermohalinen Zirkulation in größere Tiefen absinkt, dann ist der Einfluß dieses Vorgangs für die Aufnahme von anthropogenem  $\text{CO}_2$  von entscheidender Bedeutung. Je stärker der Kondensator aufgeladen ist, desto größer ist der Eintrag von anthropogenem  $\text{CO}_2$ , desto größer ist somit die Leistung der physikalischen Pumpe.

Der Aufladungsgrad des Kondensators wird durch das Zusammenwirken vieler Faktoren bedingt, die teils direkt auf die Veränderung des  $p\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser wirken (Temperatur, Salzgehalt, Primärproduktion) und teils die Transfargeschwindigkeit von  $\text{CO}_2$  zwischen Ozean und Atmosphäre steuern (Windregime). Die Geschwindigkeit der ablaufenden Prozesse erhält vor dem Hintergrund der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers eine entscheidende Funktion. Es ist dabei bisher nicht geklärt, welchen typischen Sättigungsgrad das während der Ereignisse der Tiefenwasserbildung absinkende Wasser besitzt. Die hier aufgezeigten Ergebnisse können naturgemäß keine Antwort auf diese Frage geben. Sie deuten aber darauf hin, daß im Bereich des Nordatlantischen Stromes trotz der starken Temperaturerniedrigung sogar eine leichte Erhöhung des  $p\text{CO}_2$  stattfindet, was den Aufladevorgang des Kondensators belegt. Das in nördliche Regionen versetzte Wasser folgt in dem beprobten Zeitraum mit einem konstanten bzw. sogar leicht abnehmenden Untersättigungsgrad den hydrographischen Bedingungen.

Der gemessene Meerwasser- $p\text{CO}_2$  fügt sich durchaus in das aktuelle Bild des Nordatlantiks ein. SCHNEIDER und MORLANG (1995) fanden im November 1991 auf  $40^\circ\text{N}$  im östlichen Atlantik Werte um  $325 \mu\text{atm}$ . Für die Monate Mai und Juni liegen von verschiedenen Autoren  $p\text{CO}_2$ -Daten im Nordatlantik vor (z.B. WATSON *et al.* 1991, SCHNEIDER *et al.* 1992, ROBERTSON *et al.* 1993, 1994, SCHNEIDER und MORLANG 1995). Sie belegen die stärkere Variabilität des  $p\text{CO}_2$  während Blütensituationen. Das Bild ist jedoch immer von einer mehr oder minder starken Untersättigung des Oberflächenwassers mit typischen Werten zwischen  $340 \mu\text{atm}$  und  $280 \mu\text{atm}$  geprägt.

In der saisonalen Variabilität des  $p\text{CO}_2$  liegt ein entscheidendes Problem der Flußberechnungen. Mehrere jahreszeitlich bedingte Zyklen überlagern sich hierbei. Ihre Effekte auf den Meerwasser- $p\text{CO}_2$  sind z.T. gegenläufig. Während der Jahresgang der Temperatur zur Erhöhung des  $p\text{CO}_2$  im Sommer (Erwärmung des Oberflächenwassers) und v.v. zur Erniedrigung im Winter (Abkühlung) führt, bewirkt der Jahresgang der Primärproduktion eine Absenkung des Oberflächen- $p\text{CO}_2$  im Sommer, die im Winter nicht stattfindet. Auch die mittlere Windgeschwindigkeit zeigt einen ausgeprägten Jahresgang mit Maxima im Winter und Minima im Sommer und führt damit zu jahreszeitlich variierenden Austauschgeschwindigkeiten für  $\text{CO}_2$ . Es hängt daher im Detail von den absoluten Beiträgen dieser Effekte ab, welche Veränderungen im  $p\text{CO}_2$  zu beobachten sind. Eine Vorhersage ist extrem schwierig, auch wenn sich für bestimmte Seegebiete oder Zeiträume gültige Korrelationen zwischen  $p\text{CO}_2$  und Wassertemperatur oder Chlorophyll-Gehalt aufstellen lassen.

Eine Extrapolation des im Rahmen dieser Arbeit für den Zeitraum Oktober/November vorgefundenen Bildes auf das gesamte Jahr stünde wissenschaftlich auf allzu wackeligen Beinen. Eine solche Vorgehensweise würde sowohl die saisonale als auch die weitaus weniger bekannte interannuelle Variabilität außer acht lassen. ROOS und GRAVENHORST (1984) ermittelten aufgrund einer Auswertung aller zur Verfügung stehenden  $p\text{CO}_2$ -Daten eine mittlere Partialdruckdifferenz von etwa  $-40 \mu\text{atm}$  im betreffenden Seegebiet. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Qualität der herangezogenen Datensätze



ist jedoch der Fehler dieser Bestimmung relativ hoch. Die vorgefundene mittlere Partialdruckdifferenz von  $-28.5 \mu\text{atm}$  entspräche bei einem mittleren Austauschkoeffizienten von  $0.061 \text{ mol/m}^2\cdot\text{yr}\cdot\mu\text{atm}$  (globaler Wert, basierend auf natürlicher  $^{14}\text{C}$ -Verteilung) einem Nettofluß von ca.  $0.5 \text{ Gt C/yr}$  für den Nordatlantik zwischen  $15^\circ\text{N}$  und  $65^\circ\text{N}$ . Dieser Wert kann vermutlich lediglich als ein Hinweis auf die Größenordnung des Nettoflusses von  $\text{CO}_2$  gewertet werden. Doch selbst wenn ein repräsentativer mittlerer  $\Delta p\text{CO}_2$ -Wert bekannt wäre, träten Unterschiede in den Flußberechnungen von 100 % und mehr, je nach verwendeter Parametrisierung der Transfergeschwindigkeit, zutage. Die modellierte ozeanische Aufnahme von anthropogenem  $\text{CO}_2$  von  $2.0 \text{ Gt C/yr}$  entspricht für den obigen mittleren Transferkoeffizienten einer mittleren Partialdruckdifferenz von  $8 \mu\text{atm}$  zwischen Weltozean und Atmosphäre. Fehler in der Größenordnung, wie sie durch die Unsicherheit der Bestimmung der Transfergeschwindigkeit auftreten, sind daher vor diesem Hintergrund als sehr problematisch zu bewerten.

Eine weitere Fehlerquelle ist in der Temperatur des Oberflächenfilms ("skin") zu sehen. Direkt an der Phasengrenze wird für die Flußberechnung die Gültigkeit des Henry-Gesetzes angenommen, d.h. es stellt sich in der Wasserphase ein Partialdruck entsprechend der Temperatur und dem Salzgehalt des Oberflächenfilms ein. Eine etwaige Temperaturdifferenz zwischen "mixed layer" und Oberflächenfilm führt zu einer Verfälschung der Flußberechnung, wenn - wie üblich und ohne Bestimmung der "Skin"-Temperatur auch unumgänglich - für die Berechnung des  $\text{CO}_2$ -Gradienten die Temperatur der "mixed layer" herangezogen wird. Für den Nordatlantik wurden Temperaturdifferenzen von einigen Zehntelgraden mit wechselndem Vorzeichen und einem ausgeprägten Tag-Nacht-Rhythmus beschrieben (SCHLUESSEL *et al.* 1990). Die mittlere Temperaturdifferenz zwischen "skin" und "mixed layer" liegt hiernach bei  $-0.2^\circ\text{C}$ . HASSE (1971) hat eine Formel zur Berechnung der Temperaturdifferenz als Funktion des Wärmeflusses durch die Luft-Wasser-Grenzfläche vorgeschlagen, nach der ROBERTSON und WATSON (1992) einen mittleren globalen "Skin-Effekt" von  $-0.3^\circ\text{C}$  berechneten. Dieser Wert stimmt mit dem von SCHLUESSEL *et al.* (1990) recht gut überein. Wird die Flußberechnung, basierend auf dieser mittleren Temperaturdifferenz von  $-0.3^\circ\text{C}$ , durchgeführt, so ergeben sich um ca. 8 % reduzierte Werte. Dieser relativ starke Effekt offenbart eine zusätzliche Unsicherheit der Bestimmung, da aktuelle Meßwerte für die Oberflächentemperatur in der Regel nicht verfügbar sind.

## 5.2 Berechnung des Redfield-Verhältnisses

Die Berechnung des Redfield-Verhältnisses konnte keine Verbesserung gegenüber den in der Literatur beschriebenen Arbeiten liefern. Die Ergebnisse stimmen zwar insgesamt recht gut mit den Originalarbeiten der beiden ausgewählten Konzepte überein, die z.T. recht weiten Fehlergrenzen begrenzen jedoch die Aussagekraft der Ergebnisse erheblich. Insgesamt muß der vorliegende Datensatz als nicht ideal für die Berechnung der Redfield-Verhältnisse angesehen werden. Die Mischungsverhältnisse sind im Detail sehr viel komplizierter, als sie durch die Annahme einer in erster Näherung binären Mischung charakterisiert werden können. Insbesondere bei dem Verfahren nach MINSTER und BOULAHID (1987) ist die Wahl der Mischungsglieder mangels klarer Verhältnisse etwas willkürlich.

Die Bestimmung nach TAKAHASHI *et al.* (1985) lieferte sehr ähnliche Korrelationen, wie sie in der Originalarbeit beschrieben wurden. So wurde z.B. für die Alkalinität übereinstimmend auf der Isopykne 27.00 praktisch keine Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration festgestellt, während auf der Isopykne 27.20 sogar eine positive Abhängigkeit (Abnahme der Alkalinität mit der Sauerstoffkonzentration) beobachtet wurde. Auch die aus den Korrelationen ermittelten "preformed"-Werte stimmen gut mit den Ergebnissen von TAKAHASHI *et al.* (1985) überein (Tab. 8). Lediglich für  $C_T$  wurden um ca. 20  $\mu\text{mol/kg}$  höhere "preformed"-Werte gefunden. Diese Zunahme kann zwanglos mit der Zunahme des anthropogenen Anteils am Gesamtkarbonat zwischen der Zeit der GEOSECS-Beprobung und 1994 erklärt werden. So liegt das für 1973 berechnete maximale anthropogene Signal in der Größenordnung von 40  $\mu\text{mol/kg}$  (CHEN 1982), während sich für 1994 bereits ein Wert von ca. 60  $\mu\text{mol/kg}$  ergibt. Die Fehler der Geradenanpassung sind mit Ausnahme der Alkalinität praktisch in allen Fällen identisch mit den von TAKAHASHI *et al.* (1985) angegebenen Fehlern. Die Übereinstimmung der Ergebnisse vor Anwendung der Mischungskorrektur ist als recht gut zu beurteilen.

Nach der Anwendung der Mischungskorrektur ergeben sich z.T. erhebliche Abweichungen der Werte voneinander. Die berechneten Redfield-Verhältnisse stimmen zwar quantitativ in etwa mit den Ergebnissen nach TAKAHASHI *et al.* (1985) überein, sie weisen jedoch einen deutlich größeren Fehler auf. Die von TAKAHASHI *et al.* (1985) beschriebenen Abweichungen vom klassischen Redfield-Verhältnis konnten dabei zumindest tendenziell bestätigt werden: C/P-Verhältnis kleiner (Mittelwert von 93 statt 106),  $-O_2/P$  größer (Mittelwert von 181 statt 138). Lediglich für das N/P-Verhältnis wurde praktisch exakt der Redfield-Wert ermittelt. Für das C/P-Verhältnis findet sich bereits bei TAKAHASHI *et al.* (1985) die Anmerkung, daß keine Korrektur für den anthropogenen Beitrag angewendet wurde und das gefundene Verhältnis dementsprechend als untere Grenze zu werten sei. Diese Tatsache gilt in noch stärkerem Maße für die vorliegende Berechnung, die ebenfalls zu einer Unterschätzung des C/P-Verhältnisses führt, dessen Obergrenze bei 130 bzw. 168



liegt (vgl. Tab. 9, (O<sub>2</sub>-2N)). Es ergibt sich ein mittlerer Wert für das C/P-Verhältnis von 121.

Als Grund für die relativ ungenaue Bestimmung können verschiedene Ursachen genannt werden. Zum einen liegt das Beprobungsgebiet z.T. in einem Bereich, in dem die Isopyknen an die Oberfläche treten. Die damit verbundene flache Lage der Isopyknen und die relativ kleinen bzw. nicht existenten Differenzen zwischen aktuellen und "preformed"-Werten erschweren die Berechnung und erhöhen den Fehler. Eine ganze Reihe von Stationen der Isopykne 27.00 mußte - wie bereits dargestellt - aus diesem Grunde von der Berechnung ausgenommen werden. Eine weitere potentielle Fehlerquelle liegt in der Kombination zweier Datensätze, zwischen denen etwa 20 Jahre liegen. Die von TAKAHASHI *et al.* (1985) für die südliche Endkomponente gefundenen "preformed"-Werte mußten in Ermangelung eigener Daten auch im Rahmen dieser Berechnung verwendet werden. Etwaige systematische Fehler der angewendeten Analyseverfahren sowie zeitliche Trends, die insbesondere für C<sub>T</sub> zu erwarten sind, führen dabei zu einer Inkompatibilität der Datensätze, die schwer abschätzbar ist.

Die Ergebnisse nach MINSTER und BOULAHIDID (1987) zeigen gute Korrelationen mit einem recht kleinen Fehler der Geradenanpassung. Die ermittelten Redfield-Verhältnisse stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Die von MINSTER und BOULAHIDID (1987) gefundene Tiefenabhängigkeit des N/P-Verhältnisses deutet sich in den Ergebnissen dieser Arbeit nicht an. Auch die Abnahme des -O<sub>2</sub>/P-Verhältnisses zwischen den Isopyknen 27.00 und 27.20 ist als statistisch nicht signifikant zu bewerten. Wichtig ist das Ergebnis, daß auch nach diesem Ansatz das klassische -O<sub>2</sub>/P-Verhältnis nach Redfield (138) einer Korrektur nach oben bedarf, wie sie bereits von BROECKER *et al.* (1985b) vorgeschlagen wurde.

Aus beiden Ansätzen ergibt sich (direkt oder indirekt) der Schluß, daß der auf dem klassischen Redfield-Verhältnis beruhende AOU-Faktor in der Berechnung des "preformed" C<sub>T</sub> von 0.83 vermutlich zu hoch liegt. Der von BROECKER *et al.* (1985a) bzw. CHEN (1982) vorgeschlagene Wert von 0.78 (inkl. Nitratkorrektur) scheint den natürlichen Verhältnissen auch nach diesen Ergebnissen deutlich näher zu kommen. Trotz der Unsicherheit der hier bestimmten Redfield-Verhältnisse wird die Anwendung des korrigierten AOU-Faktors von 0.78 statt des Redfield-Faktors von 0.83 gestützt.

### 5.3 $C_T$ -Messungen und das Konzept der "preformed" $C_T$ -Werte

Das durch die gewonnenen Daten belegte Eindringen der anthropogenen  $CO_2$ -Kontamination über die gesamte Wassersäule im Bereich des westlichen Nordatlantiks steht voll im Einklang mit den Ergebnissen anderer Arbeiten, die auf den GEOSECS-Daten beruhen (CHEN 1982, 1987, 1993). Für den östlichen Nordatlantik wurde auch von CHEN eine geringe Eindringtiefe ermittelt. Ein Vergleich mit anderen anthropogenen Tracern spricht ebenfalls klar für die Richtigkeit der hier vorgestellten Ergebnisse. So konnte für Bomben-Tritium im westlichen Nordatlantik ebenfalls das Eindringen bis zum Meeresboden nachgewiesen werden (SARMIENTO *et al.* 1982, OSTLUND und GRALL 1987).

Besonders interessant ist ein Vergleich mit den auf der *METEOR*-Reise 30-2 ebenfalls gemessenen Konzentrationen der Freone CFC-11, CFC-12 und CFC-113 sowie von Tetrachlorkohlenstoff ( $CCl_4$ ), der eine hervorragende Übereinstimmung zeigt (KOLTERMANN 1995, unkorrigierte Daten von K. Bulsiewicz, Universität Bremen). Aufgrund seiner ausgesprochen ähnlichen atmosphärischen Eintragsfunktion kann das  $CCl_4$  als eines der besten Analoga zum anthropogenen  $CO_2$  betrachtet werden (KRYSELL und WALLACE 1988). Seine Verteilung entlang des WOCE-Transects A2 ist fast identisch mit der des  $C_T^{ant}$ . Erwartungsgemäß zeigen sich unbelastete Wassermassen ( $< 0.5$  pmol  $CCl_4/kg$ ) nur im östlichen Becken unterhalb von 3000-4000 m, während im westlichen Becken kaum Werte unterhalb von 1.5 pmol  $CCl_4/kg$  gefunden werden. Für die Freone CFC-11 und CFC 12 und besonders ausgeprägt auch für CFC-113 mit einer deutlich kürzeren atmosphärischen Eintragsgeschichte wird ein qualitativ ähnliches Bild mit geringeren Eindringtiefen gefunden. Im Falle der drei Freone finden sich lineare Zusammenhänge zwischen der Freonkonzentration und den  $C_T^{ant}$ -Werten. Da  $CCl_4$  unter bestimmten Bedingungen im Meerwasser abgebaut wird (WALLACE *et al.* 1994) und daher nur bedingt ein konservatives Verhalten zeigt, wird eine deutlich schlechtere Korrelation mit den  $C_T^{ant}$ -Werten gefunden. Insgesamt sind diese ersten Ergebnisse sehr ermutigend und belegen die Anwendbarkeit des Konzeptes der Berechnung von "preformed"  $C_T$  und damit von  $C_T^{ant}$ .

Aus einer von CHEN (1993) durchgeführten Integration des anthropogenen  $CO_2$  im Nordatlantik (zwischen  $0^\circ$  und  $65^\circ N$ ) resultiert ein Wert von  $21.5 \pm 4.5$  Gt C für das Jahr 1973. In den gut 20 Jahren, die zwischen den Beprobungszeiträumen liegen, sind etwa 40 Gt C in Form von anthropogenem  $CO_2$  vom Weltozean aufgenommen worden. Das von CHEN (1993) gefundene Inventar muß daher nicht unerheblich nach oben korrigiert werden. Zur Abschätzung dieser Differenz wurde die in dieser Arbeit für den Bereich des Nordatlantiks zwischen  $15^\circ$  und  $65^\circ N$  ermittelte Inventarberechnung überschlagsmäßig bis zum Äquator ausgedehnt. CHEN (1993) gibt die Eindringtiefe zur Zeit der GEOSECS-Expeditionen im Bereich des äquatorialen Atlantiks auf 1000 m (östliches Becken) bzw. 1200 m (westliches Becken) an. Nimmt man

eine Zunahme der Eindringtiefe bis heute um 500 m sowie eine exponentielle Abnahme des anthropogenen Signals mit der Tiefe an, so ergibt sich für den Nordatlantik zwischen 0° und 65°N ein aktuelles anthropogenes CO<sub>2</sub>-Inventar von ca. 32 Gt C. Die Differenz von 10.5 Gt C zum Ergebnis von CHEN stellt etwa ein Viertel der in diesem Zeitraum vom Weltozean aufgenommenen 40 Gt C dar. Ein weitergehender Vergleich wird dadurch erschwert, daß bei CHEN (1993) keinerlei Angaben über die Art der durchgeführten Integration zu finden sind. Des weiteren sind die während der GEOSECS-Expeditionen durchgeführten potentiometrischen Bestimmungen des Gesamtkarbonats mit einem systematischen Fehler (MILLERO *et al.* 1993b) und deutlich geringerer Reproduzierbarkeit (ca. um den Faktor 5) behaftet.

Um das im Nordatlantik zwischen 15°N und ca. 65°N ermittelte Inventar des anthropogenen CO<sub>2</sub> von 29 Gt C im globalen Kontext beurteilen zu können, soll es zu der kumulierten anthropogenen CO<sub>2</sub>-Produktion seit etwa 1750 in Relation gesetzt werden. Tab. 12 enthält eine Zusammenstellung der Quellen- und Senkenterme nach SUNDQUIST (1993), die gegenüber der Originalarbeit bis 1993 fortgeschrieben wurden. Das Jahr 1993 wurde als Bezugsjahr für den Datensatz aus dem Herbst 1994 gewählt, da angesichts einer Equilibrierungszeit für CO<sub>2</sub> in der Größenordnung von 1 Jahr das anthropogene Signal mit einer entsprechenden Zeitverzögerung in den Ozean eindringt. Für die Hochrechnung wurden aktuelle Daten der Quellenstärken verwendet (fossile Brennstoffe: 5.4 Gt C/yr, Landnutzung: 1.6 Gt C/yr, Ozean: 2.0 Gt C/yr, Atmosphäre: 360 ppmv CO<sub>2</sub>, 1 ppmv CO<sub>2</sub> = 2.12 Gt C, nach SUNDQUIST 1993). Die Werte für die ozeanische CO<sub>2</sub>-Senke wurden zwei verschiedenen Arbeiten entnommen (höhere Werte nach KEELING *et al.* 1989; niedrigere Werte nach SARMIENTO *et al.* 1992). Die beiden angeführten Zeiträume 1750-1993 und 1850-1993 entsprechen den zwei Fixpunkten des anthropogenen Einflusses. Etwa ab 1750 ist der Einfluß der geänderten Landnutzung in CO<sub>2</sub>-Daten aus Eiskernen gegenüber dem natürlichen Signal identifizierbar. Ab etwa 1850 tritt der Effekt der Verbrennung fossiler Brennstoffe hinzu und führt zu einer ersten, leichten Steigerung des CO<sub>2</sub>-Anstiegs.



Quellen	1750-1993		1850-1993	
	[Gt C]		[Gt C]	
Fossile Brennstoffe	233.2		232.2	
Landnutzung	166.8		126.8	
Summe	400		359	
Senken	1750-1993		1850-1993	
	[Gt C]		[Gt C]	
Atmosphäre	170		149	
Ozean	161	124	141	108
"missing sink"	90	127	48	81

Tab. 12 Globale Quellen und Senken des anthropogenen CO<sub>2</sub> für den Zeitraum 1750-1993 bzw. 1850-1993 (nach SUNDQUIST 1993). Für die ozeanische Senke sind zwei Modellresultate nach KEELING *et al.* (1989, links) und SARMIENTO *et al.* (1992, rechts) angeführt.

Die zur Diskussion stehende Fläche des Nordatlantiks entspricht etwa 6.4 % der Fläche des Weltozeans ( $362.0 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ , nach MENARD und SMITH 1966). Das identifizierte anthropogene CO<sub>2</sub>-Inventar entspricht demgegenüber bei Zugrundelegung des Zeitraums 1750-1993 je nach modellierter globaler Ozeanaufnahme zwischen 18 und 23 % des kumulierten anthropogenen CO<sub>2</sub>-Signals im Ozean. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit der weiter oben durchgeführten groben Abschätzung der CO<sub>2</sub>-Aufnahme im Nordatlantik überein, die, basierend auf einer Inventarberechnung von CHEN (1993) für GEOSECS-Daten aus Jahre 1973, durchgeführt wurde. Der Nordatlantik liegt demzufolge um den Faktor 3-4 über einer rein flächenproportionalen Senkenstärke und spielt eine im globalen Rahmen ausgesprochen wichtige Rolle. Die qualitative Beobachtung, daß in keinem anderen großen Becken des Weltozeans das anthropogene CO<sub>2</sub>-Signal praktisch die gesamte Wassersäule durchdrungen hat, unterstreicht die wichtige Funktion des Nordatlantiks als CO<sub>2</sub>-Senke. Das Ergebnis ist mit der allgemein akzeptierten Vorstellung der "conveyor belt"-Zirkulation und der Schlüsselfunktion der nordatlantischen Tiefenwasserbildung im Einklang. In der Isoliniendarstellung von  $C_T^{\text{ant}}$  (vgl. Anhang III) findet sich im westlichen Becken sogar eine Andeutung des tiefen westlichen Randstroms. Dieses Charakteristikum paßt sehr gut in das Zirkulationsbild des Nordatlantiks, obwohl die Genauigkeit des zugrunde liegenden Konzeptes die sichere Identifizierung derartige Feinstrukturen nicht gestattet.

Die Abschätzung des Fehlers der hier vorgestellten Inventarberechnung ist durch eine formale Fehlerrechnung kaum zu erreichen. Neben den bekannten analytischen Fehlern der chemischen Bestimmungsmethoden kann der über den AOU-Faktor und die Temperaturkorrelation für  $C_T$  und  $A_T$  eingebrachte Fehler nur grob abgeschätzt werden. Die Annahme von 100 % Sauerstoffsättigung als Referenz zur Berechnung der AOU kann als geringfügiger Fehlerbeitrag betrachtet werden. Auch der Fehler der Integration ist durch die

hohe Probenanzahl nicht entscheidend. Eine gewisse Unsicherheit bringt die Hochrechnung auf den Nordatlantik zwischen 15° und 65°N, die lediglich durch einen Ost-West-Schnitt gestützt wird. Obwohl nicht davon auszugehen ist, daß eine Erweiterung der Datenbasis auf das gesamte Gebiet ein deutlich anderes Ergebnis für das anthropogenen CO<sub>2</sub>-Inventar liefert, wären entsprechende Untersuchungen auf Nord-Süd-Schnitten in beiden Becken von großem Interesse. Nach einer Bewertung der möglichen Fehlerquellen wird der Fehler des für den Nordatlantik berechneten anthropogenen CO<sub>2</sub>-Inventars auf etwa  $\pm 20\%$  ( $= \pm 6 \text{ Gt C}$ ) geschätzt.



## 6. Zusammenfassung

Die wichtigsten Ziele der Arbeit konnten erreicht werden.

So haben die methodischen Arbeiten zu der erfolgreichen Entwicklung eines automatisierten Meßsystems zur kontinuierlichen Bestimmung des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks in Meerwasser und Atmosphäre geführt. Die durchgeführten Interkalibrierungen sowie See- und Laborexperimente belegen die hohe Tauglichkeit und analytische Qualität des Systems (vgl. KÖRTZINGER *et al.* 1995), die eine Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Bearbeitung der wissenschaftlichen Fragestellungen sind.

Der mit diesem System gewonnene  $p\text{CO}_2$ -Datensatz stellt eine in sich geschlossene und durch die Vielzahl von zusätzlichen Parametern gut interpretierbare Einheit dar. Er zeichnet für den Nordatlantik ein relativ ruhiges Bild mit einer vergleichsweise schwach ausgeprägten Variabilität. Die durchgeführten Berechnungen des Nettoflusses von  $\text{CO}_2$  zwischen Atmosphäre und Ozean stellen eine Momentaufnahme dar, deren Extrapolation in Raum und Zeit als nicht vertretbar betrachtet wird. Nur eine räumlich und zeitlich repräsentative Beprobung kann zu zuverlässigen Flußberechnungen führen. Der vorliegende Datensatz muß daher durch zusätzliche Feldmessungen erheblich ergänzt werden. Das Dilemma der Transfargeschwindigkeit ist durch die parallele Berechnung der momentanen Flüsse nach verschiedenen Ansätzen offenkundig.

Der Versuch, aus den gewonnenen Nährstoffdaten zuverlässige Werte für das Redfield-Verhältnis zu berechnen, kann nur eingeschränkt als erfolgreich bezeichnet werden. Der Grund hierfür ist nicht etwa in der unzureichenden Qualität der Daten zu sehen, sondern in der Anwendbarkeit der bearbeiteten Konzepte. Diese sind auf das Vorliegen klarer binärer Mischungsverhältnisse angewiesen, wie sie näherungsweise in Nord-Süd-Richtung vorgefunden werden. Die durchgeführte Ost-West-Beprobung repräsentiert jedoch eine Vermischungssituation, die durch die betreffenden Konzepte nicht bewältigt werden kann. Trotz dieser Problematik unterstützen die Berechnungen klar die getroffenen Entscheidungen in der Berechnung des anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Inventars.

Die Berechnung des anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Inventars belegt die wichtige Rolle des Nordatlantiks als ozeanische Senke von anthropogenem  $\text{CO}_2$ . Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Vorstellungen der "conveyor belt"-Zirkulation. Trotz der Kritik an dem gewählten Verfahren stellt es nach wie vor einen der wenigen Ansätze zur direkten Quantifizierung der Aufnahme von anthropogenem  $\text{CO}_2$  dar, der zunehmende Beachtung verdient (WALLACE 1995). Wichtige Impulse sind von diesem Verfahren auch für die Validierung von Modellvorhersagen zu erwarten (SARMIENTO *et al.* 1992, STOCKER *et al.* 1994). Die Ergebnisse der Anwendung dieses Konzeptes im Rahmen dieser Arbeit ergeben ein schlüssiges Bild.

## 7. Ausblick

Durch das vorhandene und neuentwickelte analytische Instrumentarium sind ideale Voraussetzungen gegeben, um auf hohem Niveau sowohl Grundlagenforschung im Bereich des marinen Karbonatsystems als auch Untersuchungen zur ozeanischen Aufnahme von anthropogenem  $\text{CO}_2$  durchzuführen. Die geplanten zukünftigen Arbeiten sollen sich dabei an folgenden Aspekten orientieren.

- Die Messungen zur  $\text{CO}_2$ -Partialdruckdifferenz sind intensiv mit dem Schwerpunkt Atlantik fortzuführen und international zu koordinieren. Die aktuellen Bemühungen, eine internationale Datenbank für  $\text{CO}_2$ -Messungen ( $C_T$ ,  $A_T$ ,  $p\text{CO}_2$ , pH) ins Leben zu rufen, werden sehr begrüßt. In diesem Zusammenhang sollte an die Erstellung einer  $p\text{CO}_2$ -Karte für den Nordatlantik gedacht werden, für den eine gute Datenbedeckung vorliegt.

- Der internationale Ansatz zur Interkalibrierung von  $p\text{CO}_2$ -Messungen war ein wichtiger Schritt im Zusammenhang mit dem  $\Delta p\text{CO}_2$ -Konzept. Vergleichbare Messungen sind eine entscheidende Voraussetzung für den Erfolg dieses globalen Ansatzes. Ein nächster Schritt auf dem Weg zu diesem Ziel ist eine internationale schiffsgestützte Interkalibrierung von  $p\text{CO}_2$ -Systemen.

- Um das Verständnis der Kopplungen der Parameter des Karbonatsystems an chemische, physikalische und biologische Faktoren zu verbessern, sind Prozeßstudien mit zeitlich und räumlich hochaufgelösten Messungen (vor allem  $p\text{CO}_2$ ) durchzuführen.

- Im Zuge aufwendiger Forschungskampagnen unter WOCE und JGOFS sind Datensätze zu erwarten, die über das Konzept der "preformed"  $C_T$ -Werte zuverlässigere Berechnungen des anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Inventars erlauben. Über entsprechende Untersuchungen in allen wichtigen Regionen des Weltozeans können neue Abschätzungen der ozeanischen Senke von anthropogenem  $\text{CO}_2$  gewonnen werden. Die Ergebnisse lassen zudem wichtige Aussagen für die Kalibrierung von Modellen zu.

- Der entlang WOCE-Transect A2 berechnete Profilschnitt von  $C_T^{\text{ant}}$  über den Nordatlantik sollte mit Abschätzungen der meridionalen Wassertransporte kombiniert werden. Auf diese Weise können Absolutwerte des jährlichen meridionalen Flusses von anthropogenem  $\text{CO}_2$  auf etwa  $43^\circ\text{N}$  im Nordatlantik berechnet werden.

- Die berechneten  $C_T^{\text{ant}}$ -Werte sind ausführlich mit den Bremer Freonmessungen zu vergleichen. Es sind aufgrund der dargestellten Übereinstimmungen interessante Ergebnisse zu erwarten.

## 8. Literaturverzeichnis

- Almgren T., D. Dyrssen und S. Fonselius (1983). Determination of alkalinity and total carbonate. In: *Methods of Seawater Analysis*, hrsg. von K. Grasshoff, M. Ehrhardt und K. Kremling, Verlag Chemie, Weinheim, 99ff.
- Atkins, P.W. (1988). *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Bischof, W. (1975). The influence of carrier gas on the infrared gas analysis of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Tellus*, 27, 59-61.
- Bischof, W. (1977). Comparability of CO<sub>2</sub> measurements. *Tellus*, 29, 435-444.
- Bolin, B. (1960). On the exchange of CO<sub>2</sub> between the atmosphere and the sea. *Tellus*, 12, 274-281.
- Brewer, P.G. (1978). Direct observation of the oceanic CO<sub>2</sub> increase, *Geophys. Res. Letters*, 5, 997-1000.
- Brewer, P.G., G.T.F. Wong, M.P. Bacon und D.W. Spencer (1975). An oceanic calcium problem? *Earth Planet. Sci. Lett.*, 26, 81-87.
- Brewer, P.G. und J.C. Goldman (1976). Alkalinity changes generated by phytoplankton growth. *Limnol. Oceanogr.*, 21, 108-117.
- Broecker, H.C., J. Petermann und W. Siems (1978). The influence of wind on CO<sub>2</sub>-exchange in a wind-wave tunnel, including the effects of monolayers. *J. Mar. Res.*, 36, 595-610.
- Broecker, W.S. (1974). "NO", a conservative water-mass tracer. *Earth Planet. Sci. Letters*, 23, 100-107.
- Broecker, W.S. und T.-H. Peng (1982). *Tracers in the Sea*, Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, Palisades, Eldigio Press, New York.
- Broecker, W.S., T. Takahashi und T.H. Peng (1985a). Reconstruction of past atmospheric CO<sub>2</sub> contents from the chemistry of the contemporary ocean: An evaluation. U.S. Department of Energy, Technical Report, DOE/OR-857, Washington, 79pp.
- Broecker, W.S., T. Takahashi und T. Takahashi (1985b). Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from potential temperature, salinity, and initial phosphate concentration. *J. Geophys. Res.*, 90, C4, 6925-6939.
- Bryden, H.L. (1973). New polynomials for thermal expansion, adiabatic temperature gradient and potential temperature of sea water. *Deep-Sea Res.*, 20, 401-408.
- Chen, C.-T.A. (1982). On the distribution of anthropogenic CO<sub>2</sub> in the Atlantic and Southern oceans, *Deep-Sea Res.*, 29, 563-580.
- Chen, C.-T.A. (1987). On the depth of anthropogenic CO<sub>2</sub> penetration in the Atlantic and Pacific Oceans. *Oceanologica Acta*, SP, 97-102.



- Chen, C.-T. A. (1993). The oceanic anthropogenic CO<sub>2</sub> sink. *Chemosphere*, 27, 1041-1064.
- Chen, C.-T.A. und F.J. Millero (1979). Gradual increase of oceanic CO<sub>2</sub>, *Nature*, 277, 205-206.
- Chen, C.-T.A. und R.M. Pytkowicz (1979). On the total CO<sub>2</sub>-titration alkalinity-oxygen system in the Pacific Ocean. *Nature*, 281, 362-365.
- Chen, C.-T.A., F.J. Millero und R.M. Pytkowicz (1982). Comment on Calculating the oceanic CO<sub>2</sub> increase: A need for caution by A.M. Shiller. *J. Geophys. Res.*, 87, C3, 2083-2085.
- Chen, C.-T.A., E.P. Jones und K. Lin (1990). Wintertime total carbon dioxide measurements in the Norwegian and Greenland Seas, *Deep-Sea Res.*, 37, 1455-1473.
- Copin-Montegut, C. (1985). A method for the continuous determination of the partial pressure of carbon dioxide in the upper ocean. *Mar. Chem.*, 17, 13-21.
- Copin-Montegut, C. (1988). A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in seawater. *Mar. Chem.*, 25, 29-37.
- Copin-Montegut, C. (1989). A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO<sub>2</sub> in seawater, Corrigendum. *Mar. Chem.*, 27, 143-144.
- Csanady, G.T. (1990). The role of breaking wavelets in air-sea gas transfer. *J. Geophys. Res.*, 95, C1, 749-759.
- Danckwerts, P.V. (1951). Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Engng. Chem.*, 43, 1460-1467.
- Deacon, E.L. (1977). Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus*, 29, 363-374.
- Dickson, A. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, 28A, 609-623.
- Dickson, A. (1984). pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2299-2308.
- Dickson, A. (1990). The oceanic carbon dioxide system: planing for quality data. *U.S. JGOFS News*, 2 (2), 2.
- Dickson, A. und F.J. Millero (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media, *Deep-Sea Res.*, 34, 1733-1743.
- DOE (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*, Version 2, hrsg. von A.G. Dickson und C. Goyet, ORNL/CDIAC-74.

- Duinker, J.C. und G. Wefer (1994). Das CO<sub>2</sub>-Problem und die Rolle des Ozeans. *Naturwissenschaften*, 81, 237-242.
- Edmond, J.M. (1974). On the dissolution of carbonate and silicate in the deep ocean. *Deep-Sea Res.*, 21, 455-480.
- Fofonoff, N.P. (1977). Computation of potential temperature of seawater for an arbitrary reference pressure. *Deep-Sea Res.*, 24, 489-491.
- Gordon, L.I. und L.B. Jones (1973). The effect of temperature on carbon dioxide partial pressure in seawater, *Mar. Chem.*, 1, 317-322.
- Goyet, C. und A. Poisson (1989). New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity, *Deep-Sea Res.*, 36, 1635-1654.
- Goyet, C. und P.G. Brewer (1993). Biochemical properties of the oceanic carbon cycle. In: *Modeling Oceanic Climate Interactions*, hrsg. von J. Willebrand und D.L.T. Anderson, Springer, Berlin, 271-297.
- Goyet, C., F.J. Millero, A. Poisson und D.K. Shafer (1993). Temperature dependence of CO<sub>2</sub> fugacity in seawater. *Mar. Chem.*, 44, 205-219.
- Goyet, C. und A.K. Snover (1993). High-accuracy measurements of total dissolved inorganic carbon in the ocean: comparison of alternate detection methods. *Mar. Chem.*, 44, 235-242.
- Goyet, C. und E.T. Peltzer (1994). Comparison of the August-September 1991 and 1979 surface partial pressure of CO<sub>2</sub> distribution in the Equatorial Pacific Ocean near 150°W. *Mar. Chem.*, 45, 257-266.
- Hansson, I. (1973). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. *Deep-Sea Res.*, 20, 461-478.
- Hasse, L. (1971). The sea surface temperature deviation and the heat flow at the sea-air interface. *Boundary-Layer Meteorol.*, 1, 368-379.
- Higbie, R. (1935). The role of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.*, 35, 365-373.
- Higuchi, K., V. Hudec, N.B.A. Trivett, C.W. Yuen, D. Chan und C.S. Wong (1995). A statistical comparison of the CO<sub>2</sub> measurements at Cape St. James and Station "P", Canada. *Tellus*, 47B, 4-16.
- Hollemann, A.F. und E. Wiberg (1985). *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin/New York 1985.
- Hoover, T.E. und D.C. Berkshire (1969). Effects of hydration on carbon dioxide exchange across an air-water interface. *J. Geophys. Res.*, 74, 456-464.
- Houghton, J.T., G.T. Jenkins und J.J. Ephraums (1990). *Climate Change - The IPCC scientific assessment*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Inoue, B.H., Y. Sugimura und K. Fushimi (1987). pCO<sub>2</sub> and  $\delta^{13}\text{C}$  in the air and surface sea water in the western North Pacific. *Tellus*, 39B, 228-242.



- Isemer, H.-J. und L. Hasse (1985). *The Bunker Climate Atlas of the North Atlantic Ocean*, Vol. 1: Observations. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Jähne, B., K.O. Münnich und U. Siegenthaler (1979). Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel. *Tellus*, **31**, 321-329.
- Jähne, B., K.O. Münnich, R. Börsinger, A. Dutzi, W. Huber und P. Libner (1987). On the parameters influencing air-water gas exchange. *J. Geophys. Res.*, **92**, C2, 1937-1949.
- Johnson, K.M., A.E. King und J.McN. Sieburth (1985). Coulometric TCO<sub>2</sub> analyses for marine studies; an introduction, *Mar. Chem.*, **16**, 61-82.
- Johnson, K.M. und J.McN. Sieburth (1987). Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: automation and calibration, *Mar. Chem.*, **21**, 117-133.
- Johnson K.M, K.D. Wills, D.B. Butler, W.K. Johnson und C.S. Wong (1993). Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector, *Mar. Chem.*, **44**, 167-187.
- Kanwisher, J. (1963). On the exchange of gases between the atmosphere and the sea. *Deep-Sea Res.*, **10**, 195-207.
- Kawase, M. und J.L. Sarmiento (1985). Nutrients in the Atlantic thermocline. *J. Geophys. Res.*, **90**, C5, 8961-8979.
- Keeling, C.D., N.W. Rakestraw und L.S. Waterman (1965). Carbon dioxide in surface waters of the Pacific Ocean. 1. Measurements of the distribution. *J. Geophys. Res.*, **70**, 6087-6097.
- Keeling, C.D., R.B. Bacastow, A.F. Carter, S.C. Piper, T.P. Whorf, M. Heimann, W.G. Mook und H. Roeloffzen (1989). A three-dimensional model of atmospheric CO<sub>2</sub> transport based on observed winds: 1. Analysis of observational data. In: *Aspects of climate variability in the Pacific and the Western Americas*, hrsg. von D.H. Peterson, American Geophysical Union, Washington, 165-236.
- Keeling, R.F. (1993). On the role of large bubbles in air-sea gas exchange and supersaturation in the ocean. *J. Mar. Res.*, **51**, 237-271.
- Kelley Jr., J.J. (1970). Carbon dioxide in the surface waters of the North Atlantic Ocean and the Barents and Kara Seas. *Limnol. Oceanogr.*, **15**, 80-87.
- Kerman, B.R. (1983). A model of interfacial gas transfer for a well-roughened sea. *J. Geophys. Res.*, **89**, 1439-1446.
- Kimoto, T. und A. Harashima (1993). High resolution time/space monitoring of the surface seawater CO<sub>2</sub> partial pressure by ship-of-opportunity, Vortrag auf der 4. Internationalen CO<sub>2</sub>-Konferenz, Carqueiranne, Frankreich.
- Körtzinger, A., H. Thomas, B. Schneider, N. Gronau, L. Mintrop und J.C. Duinker (1995). At-Sea intercalibration of two newly designed underway pCO<sub>2</sub> systems - Encouraging results, eingereicht bei *Mar. Chem.*

- Koltermann, K.P. (1995) Fahrtbericht der Meteor-Reise Nr. 30-2, in Vorbereitung.
- Kroopnick, P.M. (1985). The distribution of  $^{13}\text{C}$  of  $\Sigma\text{CO}_2$  in the world ocean. *Deep-Sea Res.*, **32**, 57-84.
- Krysell, M. und D.W.R. Wallace (1988). Arctic Ocean ventilation studied using a suite of anthropogenic halocarbon tracers. *Science*, **242**, 746-749.
- Levitus, S. (1982). *Climatological Atlas of the World Ocean*. NOAA, Professional Paper 13, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- LI-COR (1991). LI-6262  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  analyzer operating and service manual. Publication No. 9003-59, LI-COR Inc., Lincoln.
- Liss, P.S. (1973). Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep-Sea Res.*, **20**, 221-238.
- Liss, P.S. (1983). Gas transfer: Experiments and geochemical implications. In: *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*, hrsg. von P.S. Liss und W.G.N. Slinn, NATO ASI Series, C 108, Reidel, 241-298.
- Liss, P.S. und P.G. Slater (1974). Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, **247**, 181-184.
- Liss, P.S., P.W. Balls, F.N. Martinelli und M. Coantic (1981). The effect of evaporation and condensation on gas transfer across an air-water interface. *Oceanol. Acta*, **4**, 129-138.
- Liss, P.S. und L. Merlivat (1986). Air-Sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, hrsg. von P. Buat-Ménard, NATO ASI Series, C 185, Reidel, 113-127.
- McDermitt, D.K, J.M. Welles und R.D. Eckles. (1993). Effects of temperature, pressure and water vapor on gas phase infrared absorption by  $\text{CO}_2$ . Poster, präsentiert auf "Fall Meeting" der American Geophysical Union, San Francisco, 6.-10. Dezember.
- Mehrbach, C., C.H. Culbertson, J.E. Hawley und R.M. Pytkowicz (1973). Measurement of the apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.*, **18**, 897-907.
- Memery, L. und L. Merlivat (1985). Modeling of gas flux through bubbles at the air-water interface. *Tellus*, **37B**, 272-285.
- Menard, H.W. und S.M. Smith (1966). Hypsometry of ocean basin provinces. *J. Geophys. Res.*, **71**, 4305-4325.
- Merlivat, L. und L. Memery (1983). Gas exchange across an air-water interface: experimental results and modeling of bubble contribution to transfer. *J. Geophys. Res.*, **88**, C1, 707-724.
- Millero, F.J. und A. Poisson (1981). International one atmosphere equation of state of seawater. *Deep-Sea Res.*, **28A**, 625-629.
- Millero, F.J. und M.L. Sohn (1992). *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton.

- Millero, F.J., R.H. Byrne, R. Wanninkhof, R. Feely, T. Clayton, P. Murphy and M.F. Lamb (1993a). The internal consistency of CO<sub>2</sub> measurements in the equatorial Pacific. *Mar. Chem.*, **44**, 269-280.
- Millero, F.J., J.-Z. Zhang, K. Lee, D.M. Campbell (1993b). Titration alkalinity of seawater. *Mar. Chem.*, **44**, 153-165.
- Minster, J.-F. und M. Boulahdid (1987). Redfield ratios along isopycnal surfaces - a complementary study. *Deep-Sea Res.*, **34**, 1981-2003.
- NABE (1991). *Data report of the North Atlantic Bloom Experiment April-July 1989*. Process study data report P-1, February 1991. NODC/US-JGOFS data management office, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole.
- Naqvi, S.W.A., H.P. Hansen und T.W. Kureishy (1986). Nutrient uptake and regeneration ratios in the Red Sea with reference to the nutrient budgets. *Oceanol. Acta*, **9**, 271-275.
- Ohtaki E., E. Yamashita und F. Fujiwara (1993). Carbon dioxide in surface sea water of the Seto Inland Sea, Japan. *J. Oceanogr.*, **49**, 295-303.
- Ostlund, H.G. und C. Grall (1987). *TTO North and Tropical Atlantic tritium and radio-carbon*. Tritium Laboratory Data Report 16, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Sciences, University of Miami, Florida.
- Pearman, G.I und J.R. Garratt (1975). Errors in atmospheric CO<sub>2</sub> concentration measurements made at monitoring stations. *Tellus*, **27**, 62-65.
- Poisson, A., N. Metzl, C. Brunet, B. Schauer, B. Bres, D. Riuz-Pino und F. Louanchi (1993). Variability of sources and sinks of CO<sub>2</sub> in the Western Indian and Southern Oceans during the year 1991, *J. Geophys. Res.*, **98**, C12, 22,759-22,778.
- Redfield, A.C., B.H. Ketchum und F.A. Richards (1963). The influence of organisms on the composition of sea water, In: *The Sea*, Vol. 2, hrsg. von M.N. Hill, Interscience, New York.
- Robertson, J.E. und A.J. Watson (1992). Thermal skin effect of the surface ocean and its implications for CO<sub>2</sub> uptake, *Nature*, **358**, 738-740.
- Robertson, J.E., A.J. Watson, C. Langdon, R.D. Ling und J.W. Wood (1993). Diurnal variation in surface pCO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> at 60°N, 20°W in the North Atlantic, *Deep-Sea Res.*, **40**, 409-422.
- Robertson, J.E., C. Robinson, D.R. Turner, P. Holligan, A.J. Watson, P. Boyd, E. Fernandez und M. Finch (1994). The impact of a coccolithophore bloom on oceanic carbon uptake in the northeast Atlantic during summer 1991. *Deep-Sea Res.*, **41**, 297-314.
- Roos, M. und G. Gravenhorst (1984). The increase in oceanic carbon dioxide and the net CO<sub>2</sub> flux into the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, **89**, C5, 8181-8193.



- Roy, R.N., L.N. Roy, K.M. Vogel, C. Porter-Moore, T. Pearson, C.E. Good, F.J. Millero und D.M. Campbell (1993). The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C, *Mar. Chem.*, **44**, 249-267.
- Sarmiento, J., C. Rooth und W. Roether (1982). The North Atlantic tritium distribution in 1972. *J. Geophys. Res.*, **87**, 8047-8056.
- Sarmiento, J.L., J.C. Orr und U. Siegenthaler (1992). A perturbation simulation of CO<sub>2</sub> uptake in an Ocean General Circulation Model. *J. Geophys. Res.*, **97**, C3, 3621-3645.
- Schluessel, W.H. Emery, H. Grassl und T. Mammen (1990). On the bulk-skin temperature difference and its impact on satellite remote sensing of sea surface temperature. *J. Geophys. Res.*, **95**, C5, 13,341-13,356.
- Schneider, B., K. Kremling und J.C. Duinker (1992). CO<sub>2</sub> partial pressure in Northeast Atlantic and adjacent shelf waters: Processes and seasonal variability, *J. Mar. Syst.*, **3**, 453-463.
- Schneider, B. und J. Morlang (1995). Distribution of the CO<sub>2</sub> partial pressure in the Atlantic Ocean between Iceland and the Antarctic peninsula. *Tellus*, **47B**, 93-102.
- Shiller, A.M. (1981). Calculating the oceanic CO<sub>2</sub> increase: A need for caution. *J. Geophys. Res.*, **86**, C11, 11,083-11,088.
- Shiller, A.M. und J.M. Gieskes (1980). Processes affecting the oceanic distributions of dissolved calcium and alkalinity. *J. Geophys. Res.*, **85**, C5, 2719-2727.
- Sigg, L. und W. Stumm (1994). *Aquatische Chemie*, Verlag der Fachvereine, Zürich, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart.
- SOMMA (1993). Internationaler SOMMA-Workshop am NOAA-Pacific Marine Environmental Laboratory, Seattle/WA, U.S.A., 1./2. Nov.
- Stumm, W. und J.J. Morgan (1981). *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Stocker, T.F., W.S. Broecker und D.G. Wright (1994). Carbon uptake experiments with a zonally-averaged ocean circulation model. *Tellus*, **46B**, 103-122.
- Sundquist, E.T. (1993). The global carbon dioxide budget. *Science*, **259**, 934-941.
- Sundquist, E.T., L.N. Plummer und T.M.L. Wigley (1979). Carbon dioxide in the ocean surface: the homogeneous buffer factor. *Science*, **204**, 1203-1205.
- Takahashi, T. (1961). Carbon dioxide in the atmosphere and in Atlantic Ocean water. *J. Geophys. Res.*, **66**, 477-494.
- Takahashi, T., W.S. Broecker und S. Langer (1985). Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *J. Geophys. Res.*, **90**, C4, 6907-6924.
- Takahashi, T., J. Olafsson, J.G. Goddard, D.W. Chipman und S.C. Sutherland (1993). Seasonal variation of CO<sub>2</sub> and nutrient salts in the high latitude oceans: a comparative study. *Global Biogeochem. Cycles*, **7**, 843-848.

- Tans, P.P., I.Y. Fung und T. Takahashi (1990). Observational constraints on the global atmospheric CO<sub>2</sub> budget, *Science*, **247**, 1431-1438.
- UNESCO (1992). *Methodolgy for oceanic CO<sub>2</sub> measurements*, Final report of SCOR Working Group 75, *Tech. Pap. Mar. Sci.*, **65**, Paris.
- UNESCO (1994). *Joint IOC-JGOFS Panel on carbon dioxide. Fourth session, Plymouth/U.K., 14-16 June 1993*, Reports of meetings of experts and equivalent bodies. Paris.
- Wallace, D.W.R. (1995). *Monitoring global ocean carbon inventories*. Ocean Observing System Development Panel, Texas A&M University, College Station, TX. 54pp.
- Wallace, D.W.R. und C.D. Wirick (1992). Large air-sea fluxes associated with breaking waves. *Nature*, **356**, 694-696.
- Wallace, D.W.R., P. Beining und A. Putzka (1994). Carbon tetrachloride and chlorofluorocarbons in the South Atlantic Ocean, 19°S. *J. Geophys. Res.*, **99**, 7803-7819.
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.*, **97**, C5, 7373-7382.
- Wanninkhof, R., J.R. Ledwell und W.S. Broecker (1985). Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science*, **227**, 1224-1226.
- Wanninkhof, R. und K. Thoning (1993). Measurement of fugacity of CO<sub>2</sub> in surface water using continuous and discrete sampling methods, *Mar. Chem.*, **44**, 189-204.
- Watson, A.J., R.C. Upstill-Goddard und P.S. Liss (1991). Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique, *Nature*, **349**, 145-147.
- Watson, A.J., C. Robinson, J.E. Robinson, P.J. le B. Williams und M.J.R. Fasham (1991). Spatial variability in the sink for atmospheric carbon dioxide in the North Atlantic, *Nature*, **350**, 50-53.
- Wedler, G. (1985). *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Wentz, F.J., S. Peteherych und L.A. Thomas (1984). A model function for ocean radar cross sections at 14.6 GHz, *J. Geophys. Res.*, **89**, 3689-3704.
- Weiss, R.F. (1970). The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Res.*, **17**, 721-735.
- Weiss, R.F. (1974) Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas, *Mar. Chem.*, **2**, 203-215.
- Weiss, R.F. (1981). Determinations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> by dual catalyst flame ionisation chromatography and N<sub>2</sub>O by electron capture chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 611-616.



Weiss, R.F., R.A. Jahnke und C.D. Keeling (1982). Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of  $\text{CO}_2$  in seawater, *Nature*, 300, 511-513.

Whitman, W.G. (1923). The two-film theory of gas absorption. *Chem. metall. Engng.*, 29, 146-148.

## Anhang

- I. Verwendete Geräte und Materialien
- II. Stationsliste der *METEOR*-Reise 30-2 von Hamburg nach St. John's/Neufundland, 12. Oktober - 11. November 1994
- III. Isoliniendarstellungen entlang WOCE Transect A2 (*METEOR*-Reise 30-2)
  - Salzgehalt\*
  - potentielle Temperatur\*
  - gelöster Sauerstoff
  - AOU
  - Phosphat
  - Nitrit + Nitrat
  - Silikat
  - Gesamtkarbonat ( $C_T$ )
  - anthropogener Anteil am Gesamtkarbonat ( $C_{T^{ant}}$ )

\* Rohdaten des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg (Dr. Peter Koltermann)
- IV. 28 Tiefenprofile von Gesamtkarbonat ( $C_T$ ) und normiertem Gesamtkarbonat ( $nC_T$ ) entlang WOCE Transect A2 (*METEOR*-Reise 30-2)
- V. Datenbasis und Ergebnisse der Berechnung des  $CO_2$ -Flusses entlang WOCE Transect A2 (*METEOR*-Reise 30-2)

## Anhang I

### Verwendete Geräte und Materialien

Die im folgenden aufgeführten Geräte und Materialien sind nicht nach den beiden eingesetzten Analysesystemen getrennt, sondern gemeinsam aufgeführt und wie folgt gekennzeichnet: (S) = SOMMA-System, (P)  $p\text{CO}_2$ -System

#### A. Geräte

Single-Operator Multiparameter Metabolic Analyzer (S)

University of Rhode Island  
Graduate School of Oceanography  
Equipment Development Laboratory  
Narragansett, Rhode Island/U.S.A.

Modell 5011  $\text{CO}_2$ -Coulometer (S)

UIC Inc.  
Joliet, Illinois/U.S.A.

Umwälz-Kältethermostat, National Lab (S)

Umwälz-Kältethermostat, National Lab (S)

Personal Computer 286-AT mit Monitor/Drucker (S)

Automatisiertes Meßsystem für  $p\text{CO}_2$  (P)

Eigenbau  
Institut für Meereskunde  
Abteilung Meereschemie

Personal Computer 286-AT mit Monitor/Drucker (P)

#### B. Gase

Stickstoff 5.0 (99.999 %) (S, P)

Kohlendioxid 4.5 (99.995 %) (S)

Kohlendioxid in natürlicher Luft (S, P)

70 Vol.-%  $\text{N}_2$  (5.0)  
21 Vol.-%  $\text{O}_2$  (5.0)  
0.93 Vol.-% Ar (5.0)  
ca. 300-400 ppmv  $\text{CO}_2$  (4.5)

natürliche Luft (s.o.) (P)

Station Nr.	Bezeichnung	Länge	Wassersäule	C <sub>1</sub> /Ar	Wasserh. 1.0
437		48° 14' N	10° 39' W		X
438		48° 11' N	10° 11' W		X
439		48° 10' N	10° 39' W		X
440	Coulometer-Kathodenlösung (UIC Inc.) H <sub>2</sub> O, Ethanolamin, Tetraethylammoniumbromid und Thymolphthalein in Dimethylsulfoxid	48° 06' N	10° 06' W		X
441		48° 06' N	10° 06' W		X
442		48° 06' N	10° 06' W		X
443		48° 06' N	10° 06' W		X
444	Coulometer-Anodenlösung (UIC Inc.) H <sub>2</sub> O und Kaliumiodid in Dimethylsulfoxid	48° 06' N	10° 06' W		X
445		48° 06' N	10° 06' W		X
446		48° 06' N	10° 06' W		X
447	Kaliumjodid p.a.	48° 06' N	10° 06' W		X
448		48° 06' N	10° 06' W		X
449	Phosphorsäure 85% p.a.	48° 06' N	10° 06' W		X
450	Ascarite II® (NaOH auf Kieselgel)	48° 06' N	10° 06' W		X
451		48° 06' N	10° 06' W		X
452	Magnesiumperchlorat p.a.	48° 06' N	10° 06' W		X
453		48° 06' N	10° 06' W		X
454	ORBO-53® (Röhrchen mit aktiviertem Kieselgel)	48° 06' N	10° 06' W		X
455		48° 06' N	10° 06' W		X
456		48° 06' N	10° 06' W		X
457		48° 06' N	10° 06' W		X
458		48° 06' N	10° 06' W		X
459		48° 06' N	10° 06' W		X
460		48° 06' N	10° 06' W		X
461		48° 06' N	10° 06' W		X
462		48° 06' N	10° 06' W		X
463		48° 06' N	10° 06' W		X
464		48° 06' N	10° 06' W		X
465		48° 06' N	10° 06' W		X
466		48° 06' N	10° 06' W		X
467		48° 06' N	10° 06' W		X
468		48° 06' N	10° 06' W		X
469		48° 06' N	10° 06' W		X
470		48° 06' N	10° 06' W		X
471		48° 06' N	10° 06' W		X
472		48° 06' N	10° 06' W		X
473		48° 06' N	10° 06' W		X
474		48° 06' N	10° 06' W		X
475		48° 06' N	10° 06' W		X
476		48° 06' N	10° 06' W		X
477		48° 06' N	10° 06' W		X
478		48° 06' N	10° 06' W		X
479		48° 06' N	10° 06' W		X
480		48° 06' N	10° 06' W		X
481		48° 06' N	10° 06' W		X
482		48° 06' N	10° 06' W		X
483		48° 06' N	10° 06' W		X
484		48° 06' N	10° 06' W		X
485		48° 06' N	10° 06' W		X
486		48° 06' N	10° 06' W		X
487		48° 06' N	10° 06' W		X
488		48° 06' N	10° 06' W		X

## C. Chemikalien

Coulometer-Kathodenlösung (UIC Inc.) (S)

H<sub>2</sub>O, Ethanolamin, Tetraethylammoniumbromid  
und Thymolphthalein in Dimethylsulfoxid

Coulometer-Anodenlösung (UIC Inc.) (S)

H<sub>2</sub>O und Kaliumiodid in Dimethylsulfoxid

Kaliumjodid p.a. (S)

Phosphorsäure 85% p.a. (S)

Ascarite II® (NaOH auf Kieselgel) (S, P)

Magnesiumperchlorat p.a. (S, P)

ORBO-53® (Röhrchen mit aktiviertem Kieselgel) (S)

## D. Referenzmaterialien

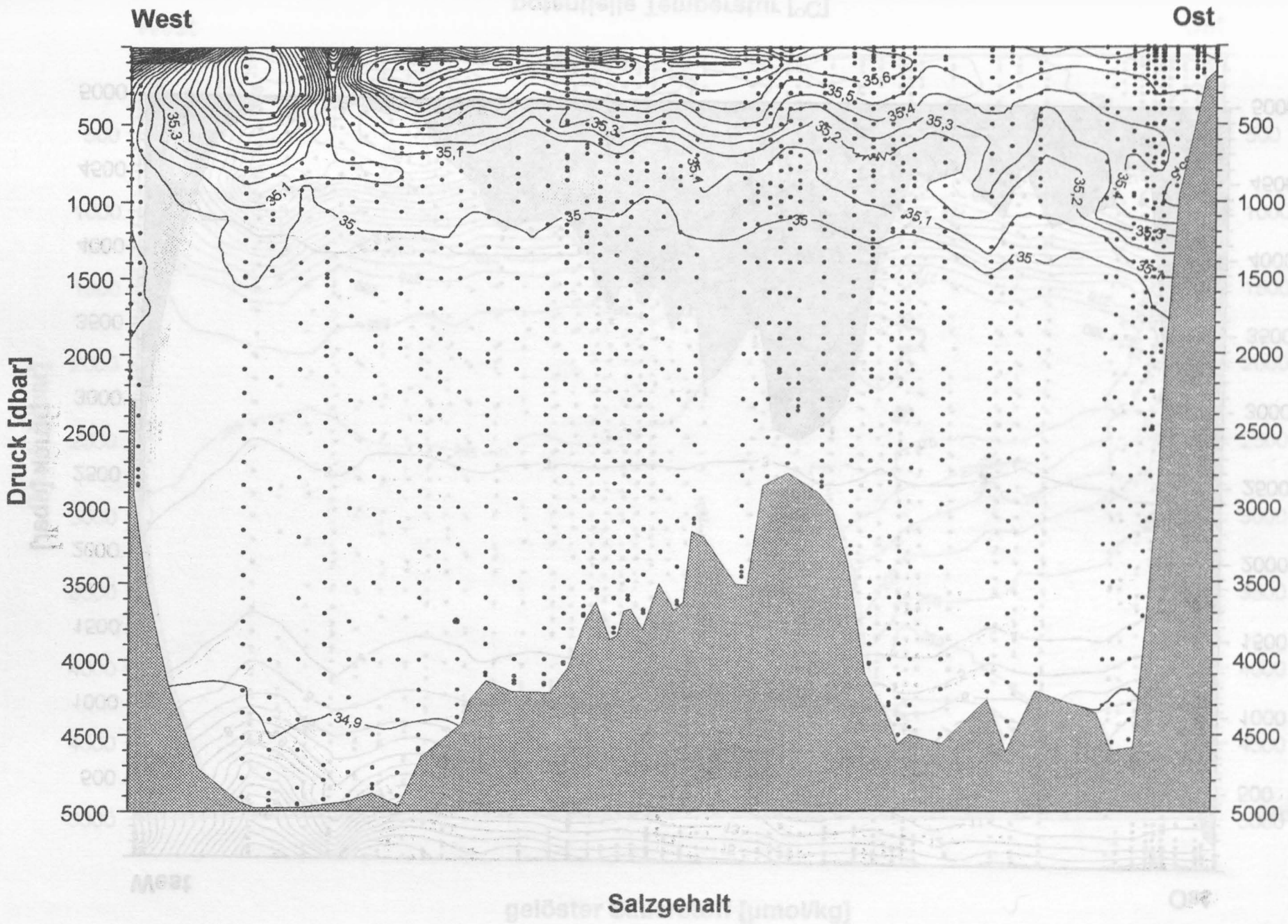
zertifiziertes CO<sub>2</sub>-Referenzwasser für C<sub>T</sub> (S)Scripps Institution of Oceanography  
Marine Physical Laboratory  
Dr. Andrew Dickson

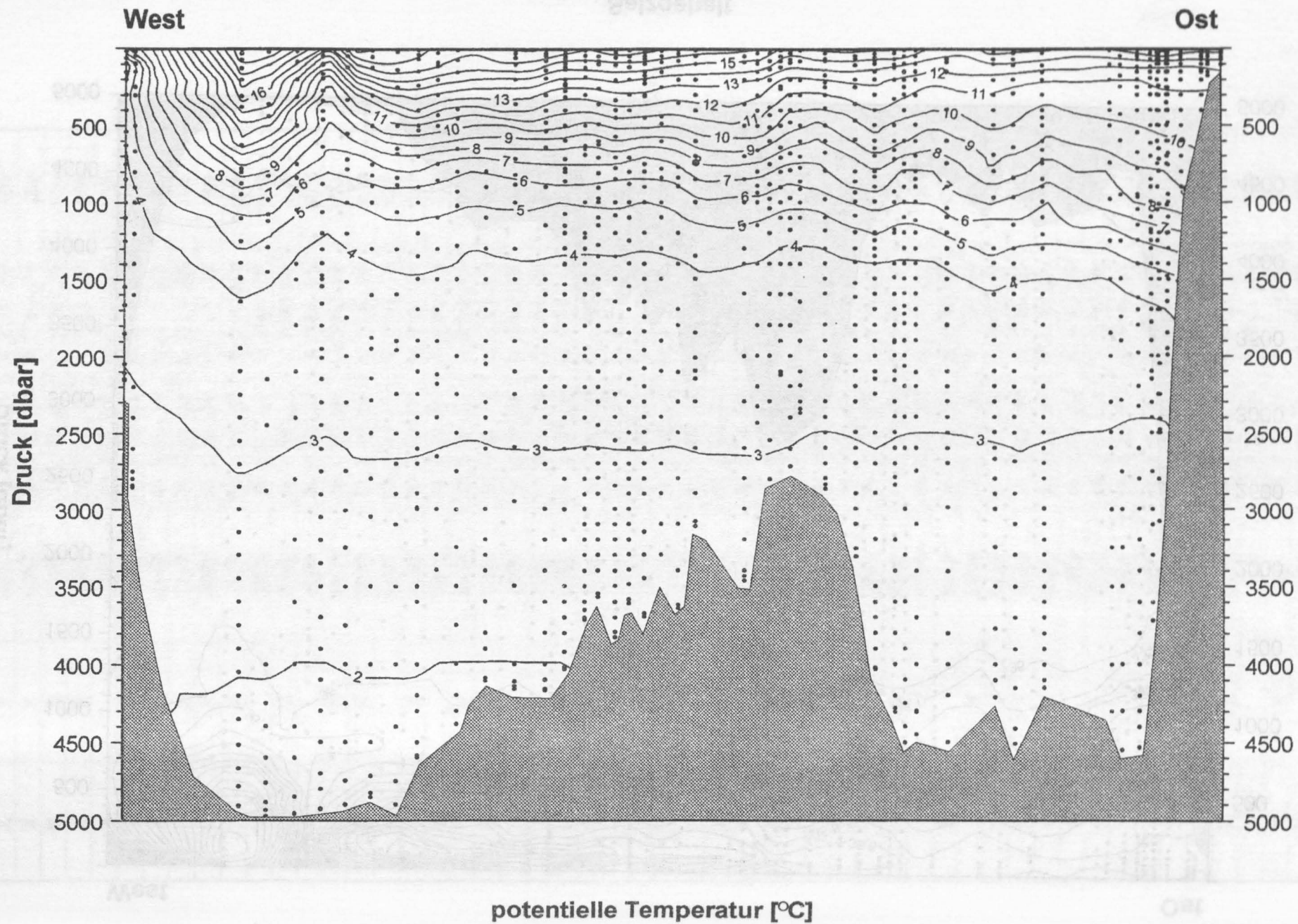


## Anhang II

Station Nr.	Breite	Länge	Wassertiefe [m]	C <sub>T</sub> / A <sub>T</sub>	Nährst. / O <sub>2</sub>
437	49° 14.1' N	10° 39.9' W	153		X
438	49° 11.7' N	11° 11.1' W	193	X	X
439	49° 10.9' N	11° 25.9' W	485		X
440	49° 06.4' N	12° 11.7' W	1001	X	X
441	49° 03.2' N	12° 42.2' W	1519		X
442	49° 01.1' N	12° 41.4' W	3097		X
443	48° 59.9' N	12° 59.3' W	2501		X
444	48° 59.8' N	13° 02.6' W	3097		X
445	48° 55.6' N	13° 16.7' W	3726	X	X
446	48° 51.6' N	13° 46.3' W	4503		X
447	48° 38.6' N	14° 21.3' W	4550	X	X
448	48° 44.3' N	14° 45.5' W	4708	X	X
449	48° 20.0' N	17° 21.1' W	4134	X	X
450	48° 12.1' N	18° 25.4' W	4507	X	X
451	48° 06.4' N	19° 10.4' W	4173		X
452	47° 53.1' N	20° 55.9' W	4444	X	X
453	47° 42.4' N	22° 05.5' W	4433	X	X
454	47° 32.4' N	22° 27.3' W	4465		X
455	47° 36.1' N	22° 48.8' W	4241	X	X
456	47° 29.3' N	23° 33.3' W	3968		X
457	47° 23.0' N	24° 16.0' W	3315		X
458	47° 14.0' N	25° 22.3' W	2894	X	X
459	47° 06.3' N	26° 17.2' W	2421		X
460	47° 04.4' N	26° 39.6' W	2700		X
461	46° 59.5' N	26° 59.8' W	2120		X
462	46° 54.2' N	27° 23.3' W	2775	X	X
463	46° 49.4' N	27° 50.5' W	2450		X
464	46° 42.6' N	28° 18.2' W	3451	X	X
465	46° 20.5' N	30° 00.8' W	3624	X	X
466	46° 12.3' N	30° 36.7' W	3624		X
467	46° 04.2' N	31° 12.8' W	3322		X
468	45° 54.6' N	31° 48.5' W	3617	X	X
469	45° 41.7' N	32° 16.9' W	3572		X
470	45° 31.5' N	32° 45.2' W	3813	X	X
471	45° 19.8' N	33° 18.3' W	3485		X
472	45° 12.5' N	33° 45.7' W	3674	X	X
473	45° 01.4' N	34° 25.5' W	3975		X
474	44° 50.3' N	35° 04.8' W	4103	X	X
475	44° 34.5' N	36° 05.6' W	4094	X	X
476	44° 16.9' N	37° 02.5' W	4057		X
477	43° 59.4' N	37° 59.8' W	4306	X	X
478	43° 49.5' N	38° 38.9' W	3259		X
479	43° 38.4' N	39° 17.7' W	4557	X	X
480	43° 25.1' N	39° 58.5' W	4808	X	X
481	43° 11.6' N	40° 48.0' W	4772	X	X
482	42° 57.5' N	41° 35.5' W	4817		X
483	42° 42.2' N	42° 22.5' W	4851	X	X
484	42° 27.9' N	43° 12.9' W	4852		X
485	42° 13.5' N	44° 08.0' W	4867	X	X
486	42° 00.4' N	45° 02.2' W	4802	X	X
487	43° 04.2' N	48° 26.5' W	2833	X	X
488	43° 08.2' N	48° 44.4' W	2150	X	X

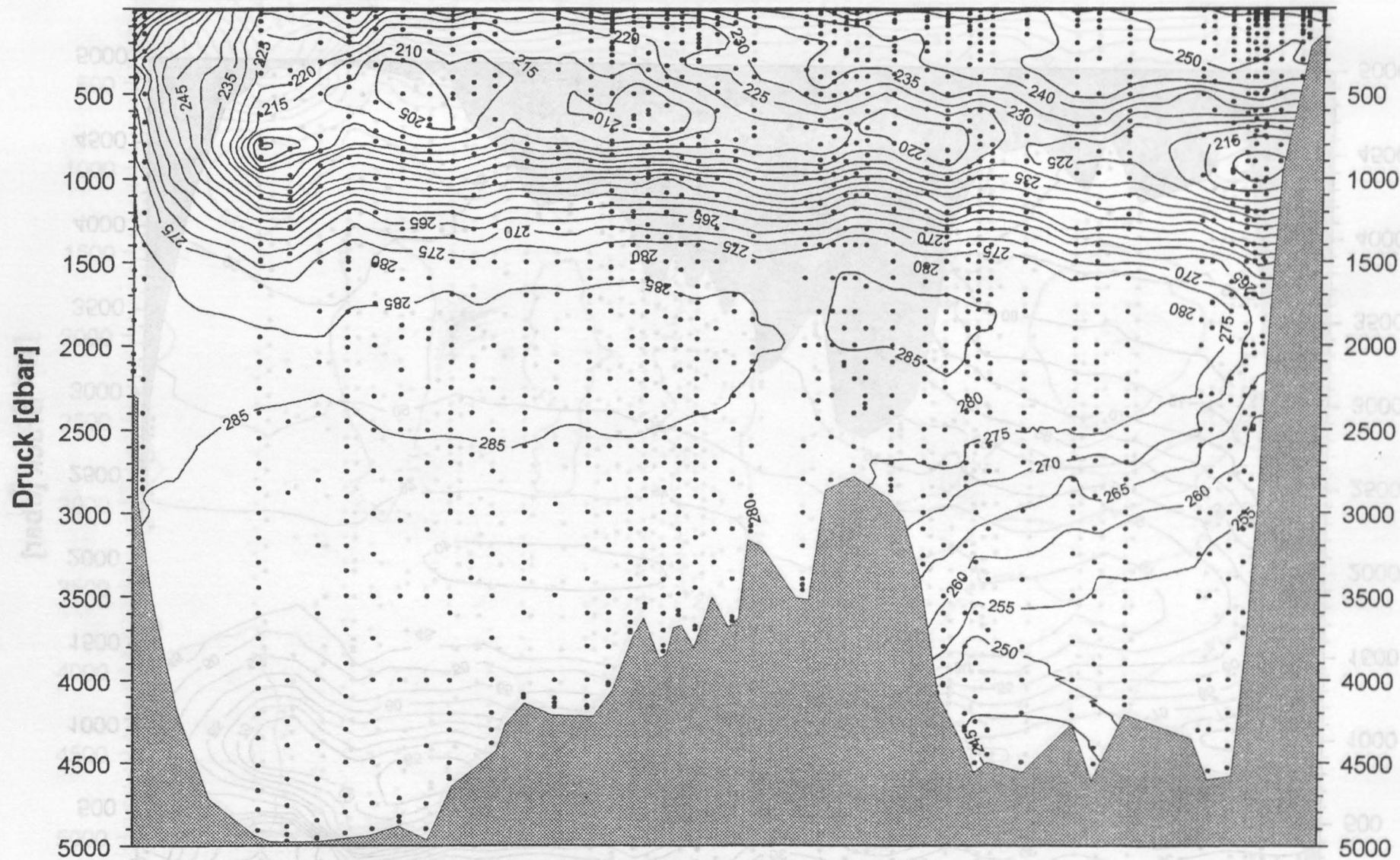




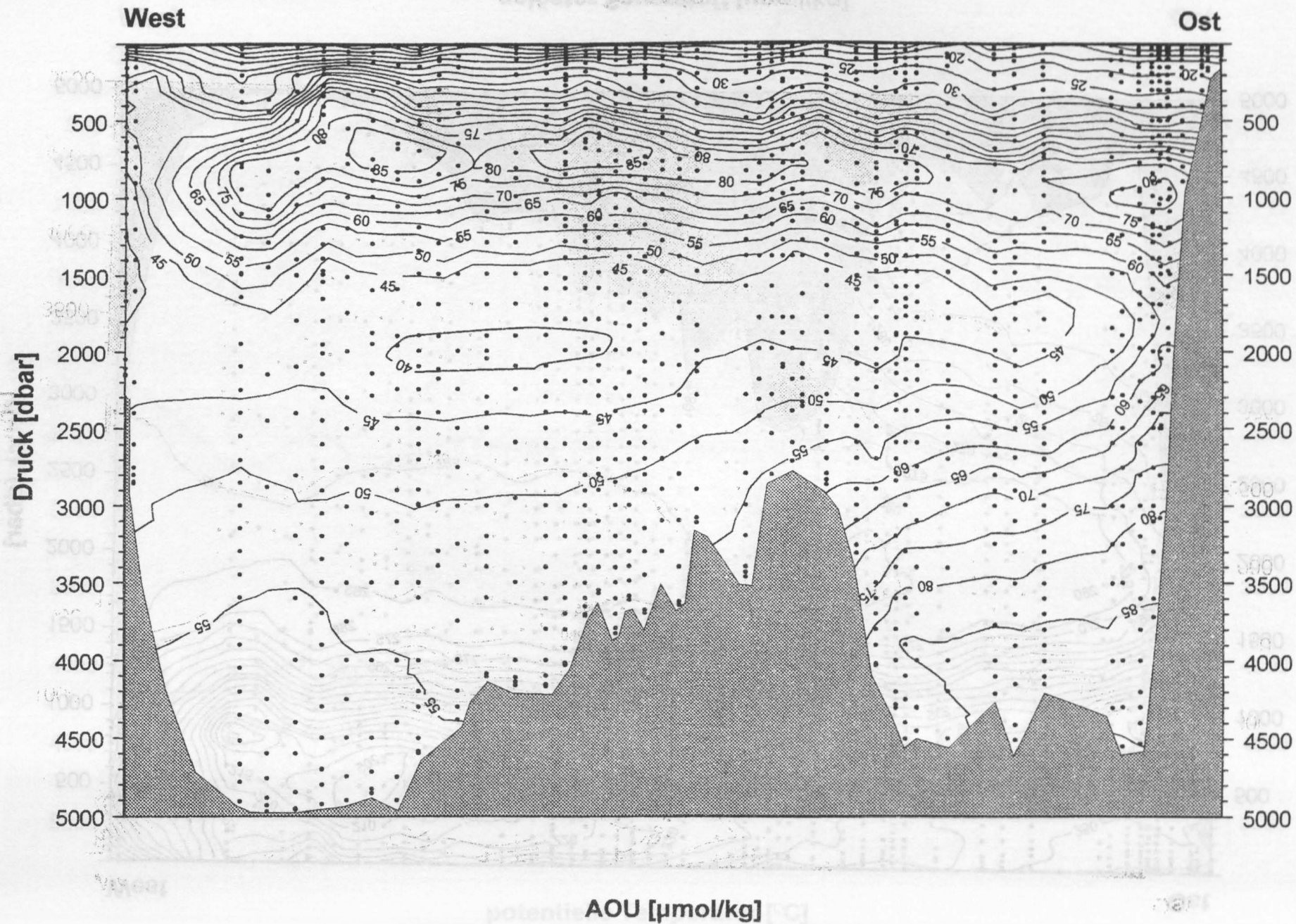


West

Ost

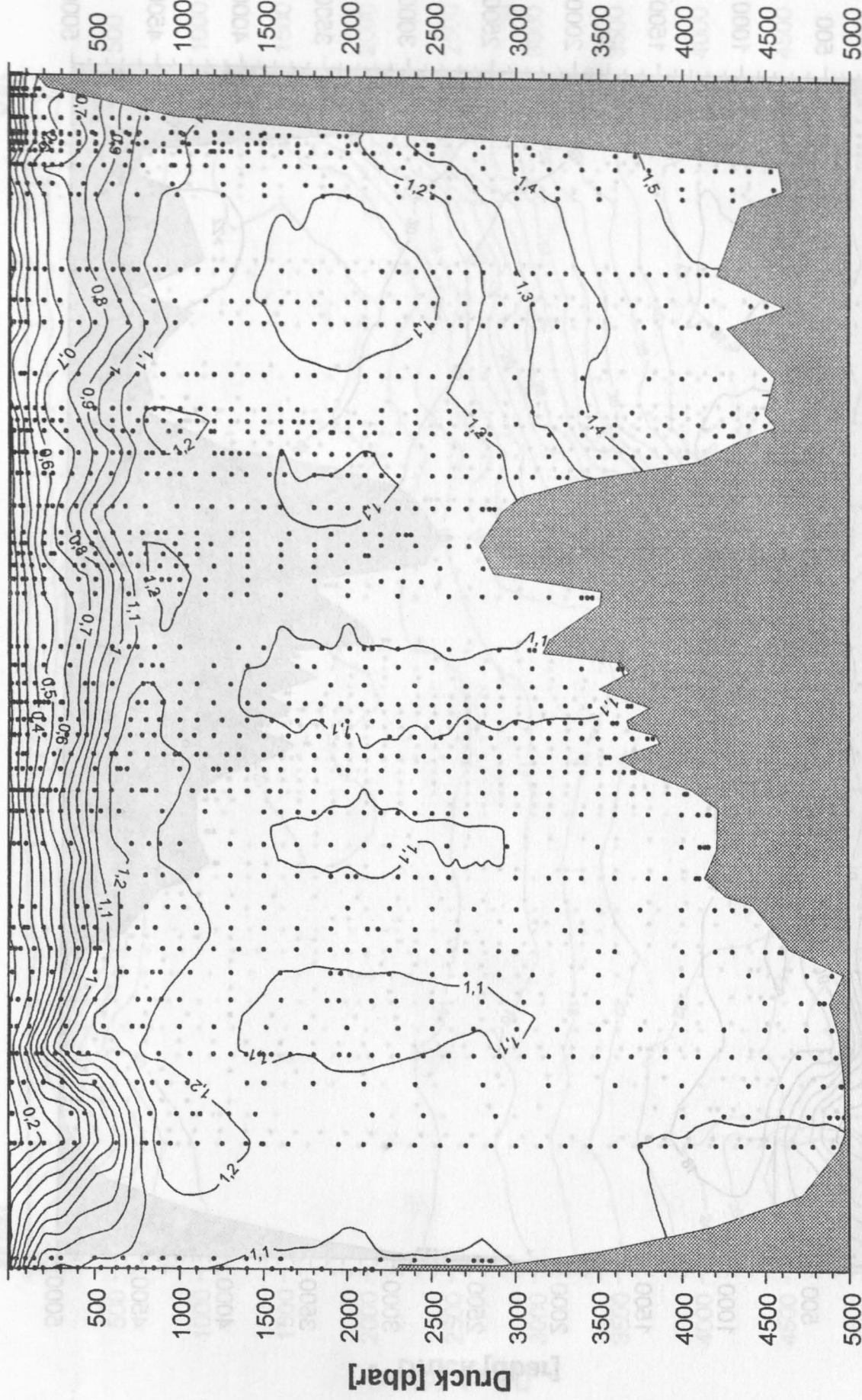
gelöster Sauerstoff [ $\mu\text{mol/kg}$ ]





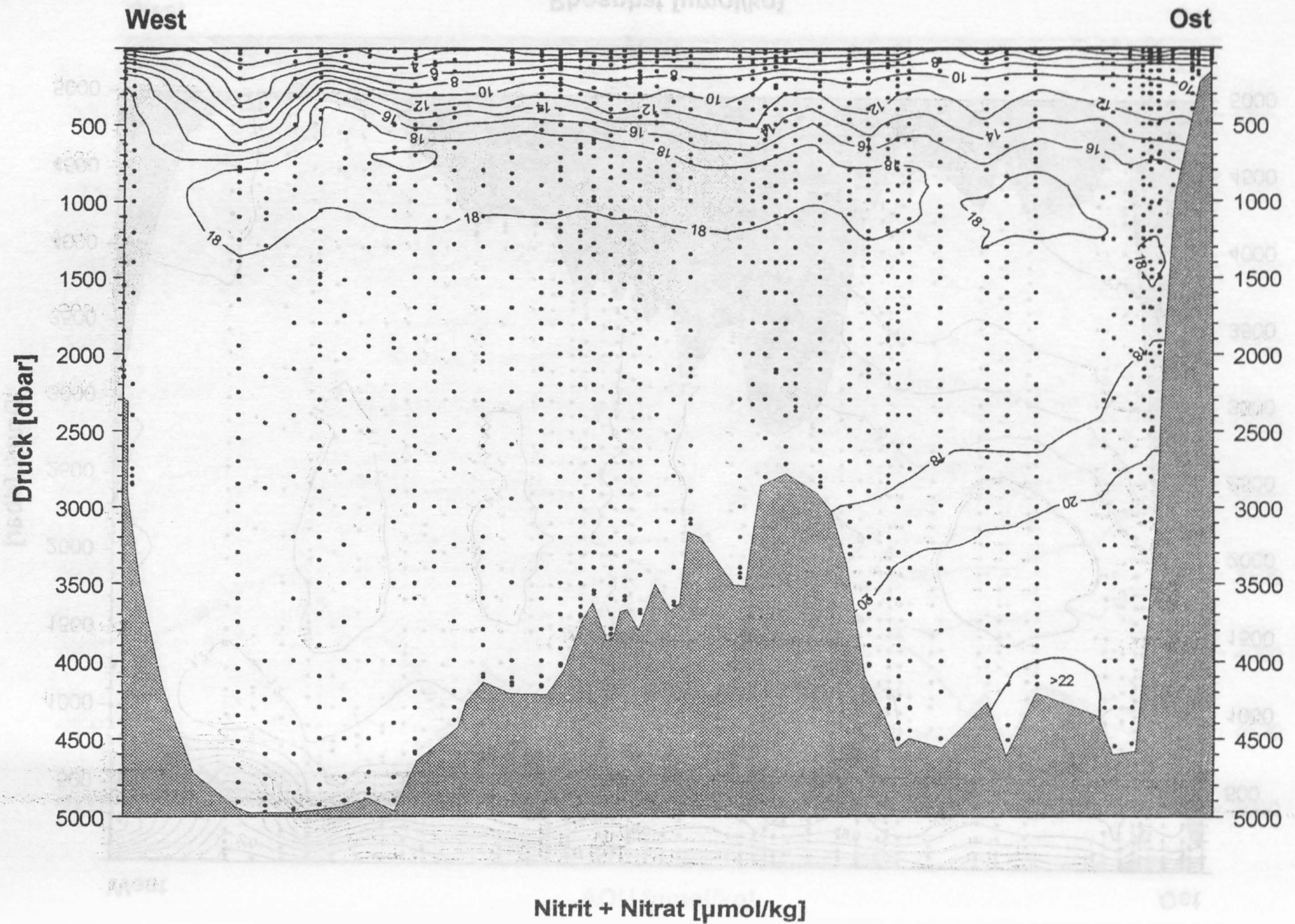
West

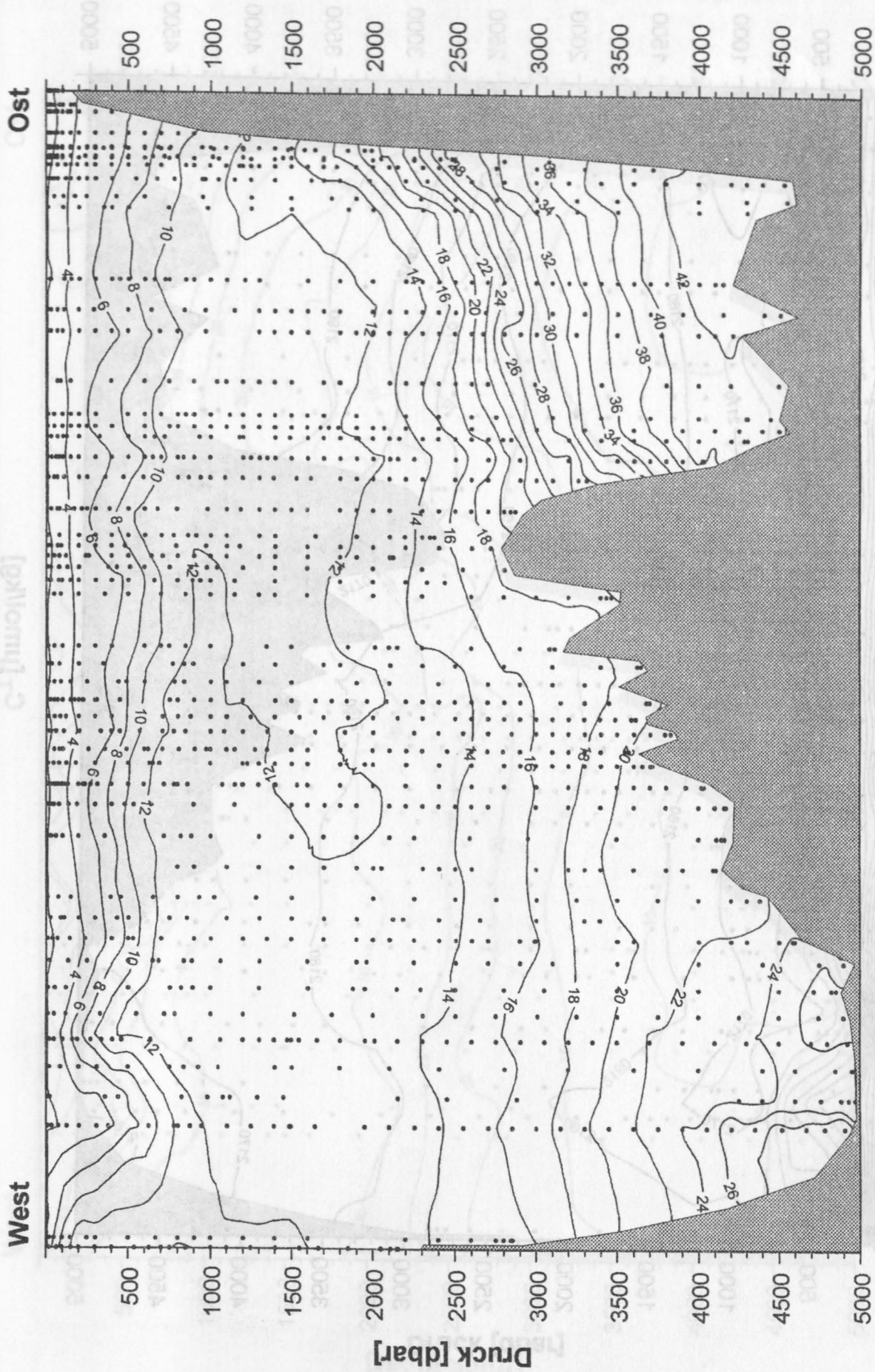
Ost



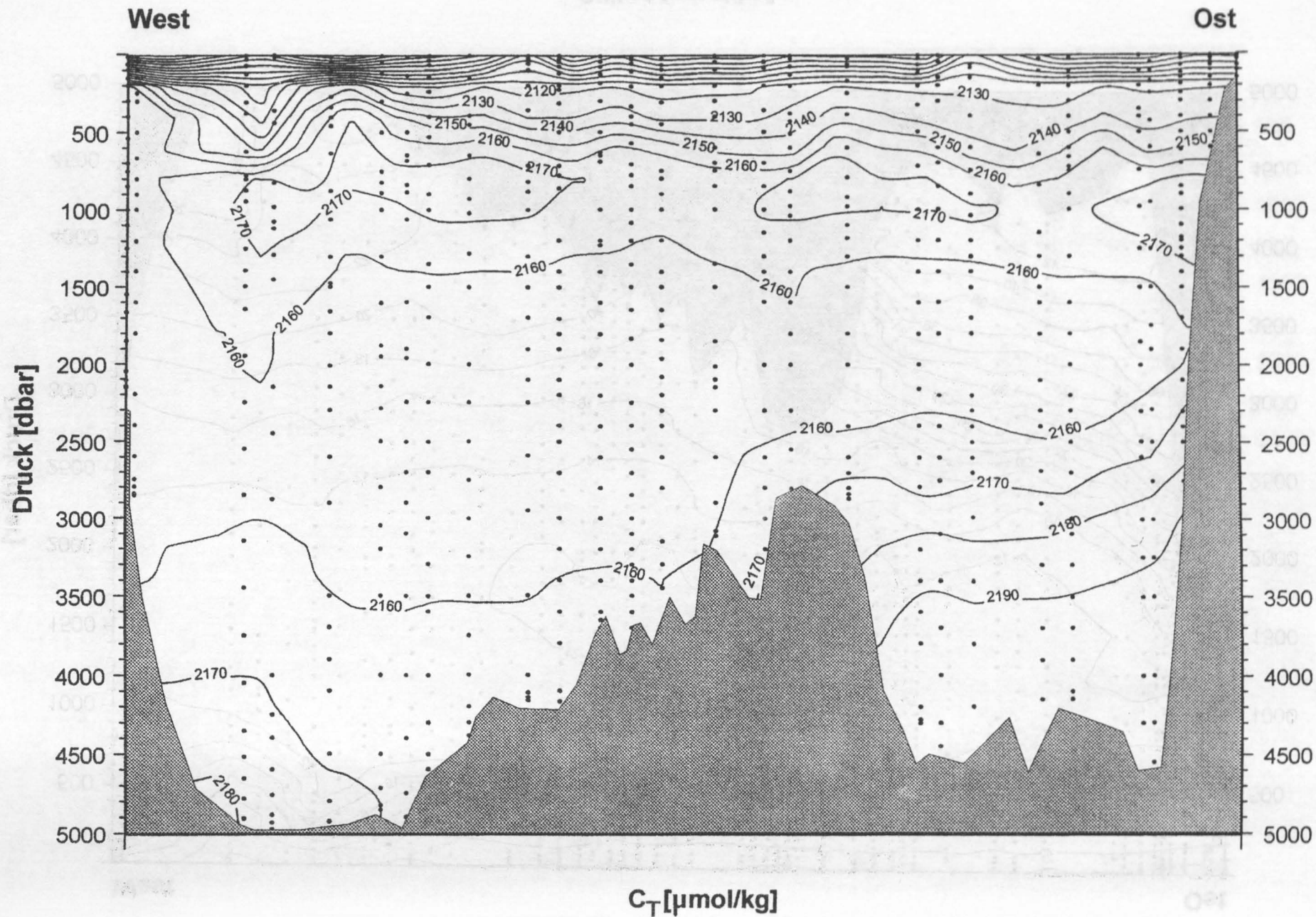
Phosphat [ $\mu\text{mol/kg}$ ]



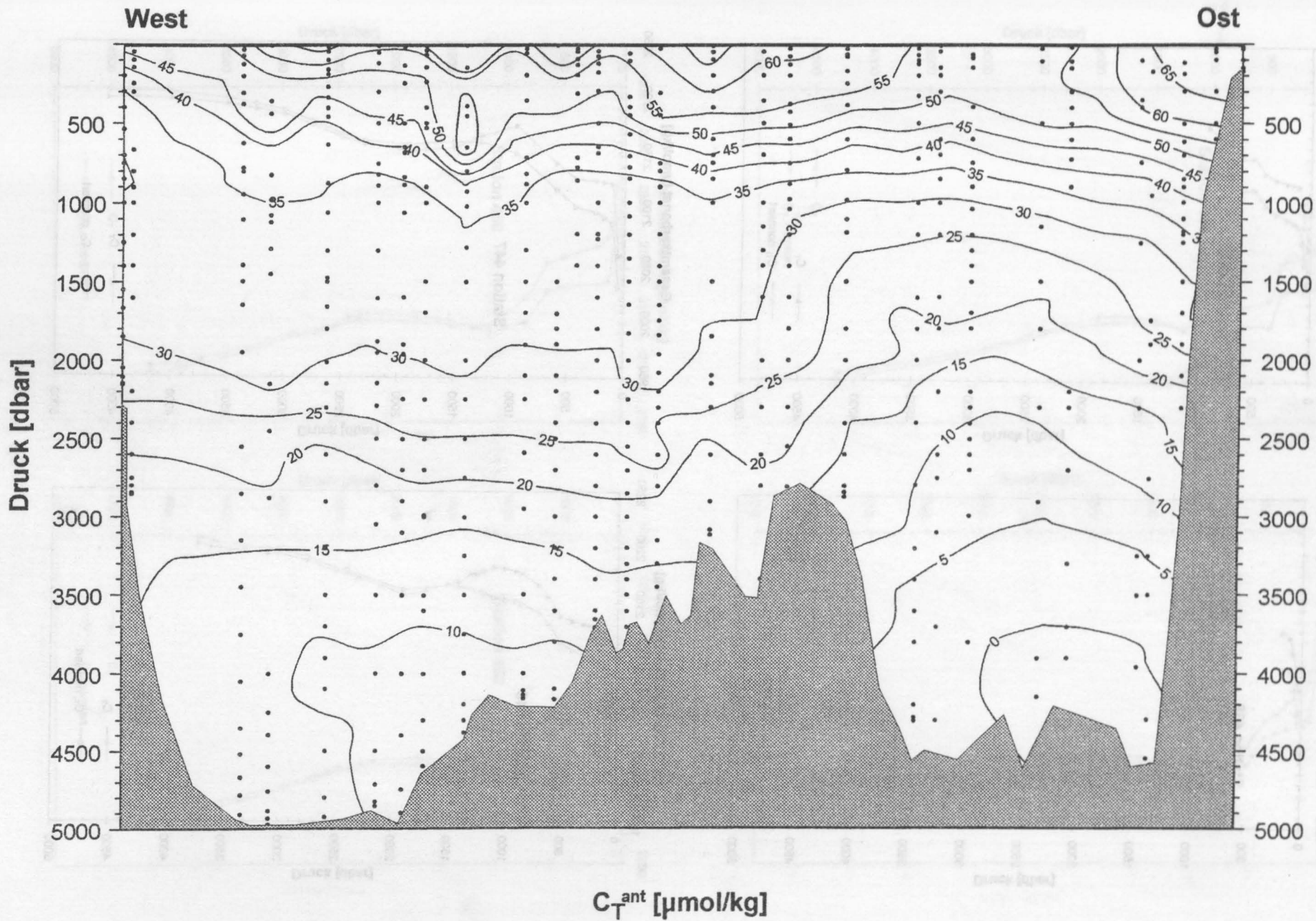




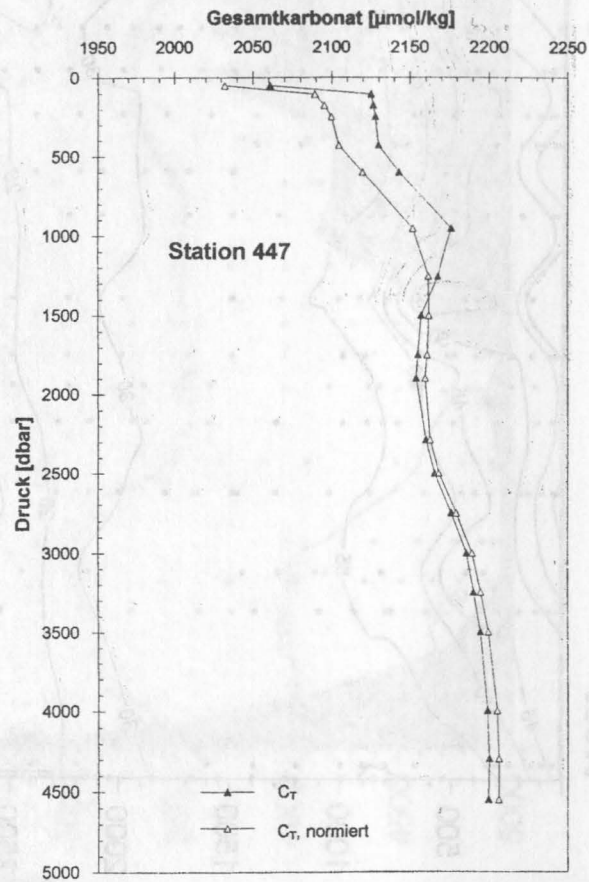
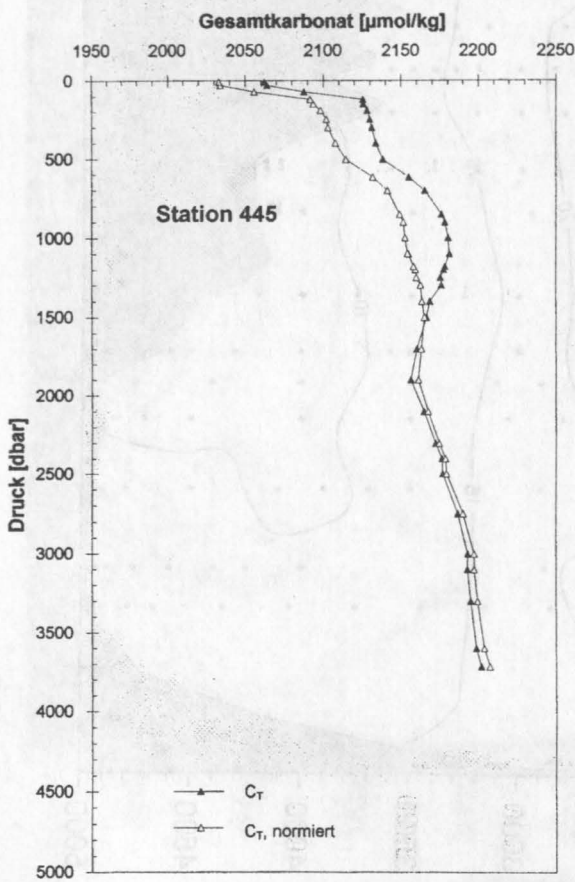
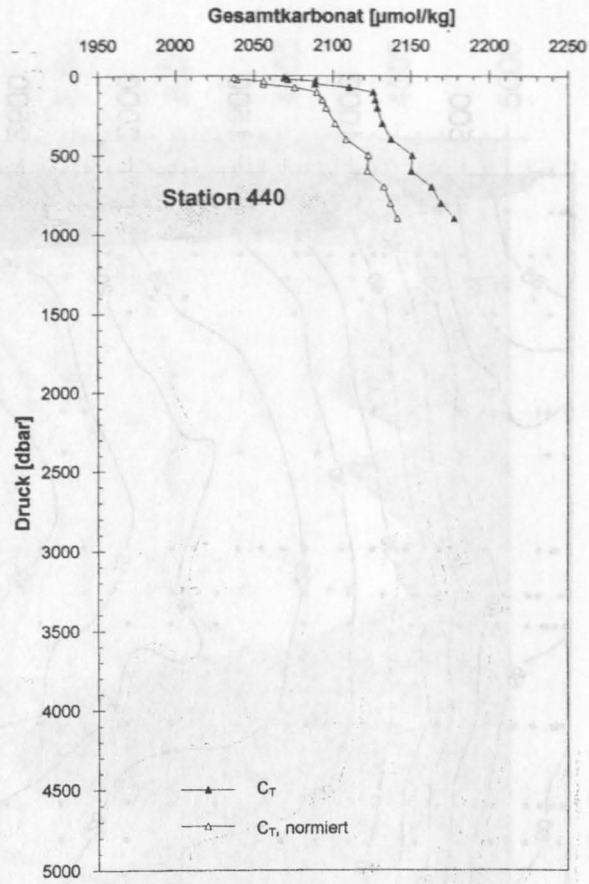
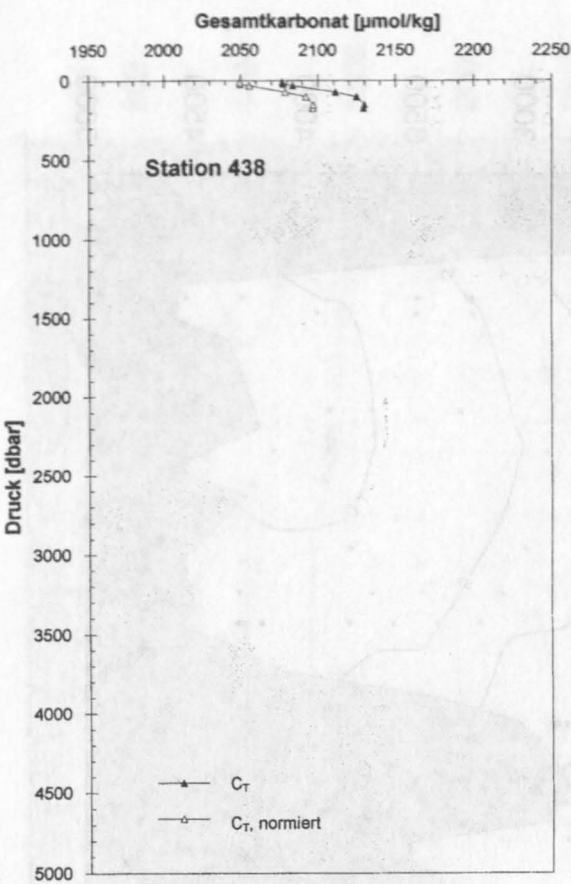
Silikat [ $\mu\text{mol/kg}$ ]



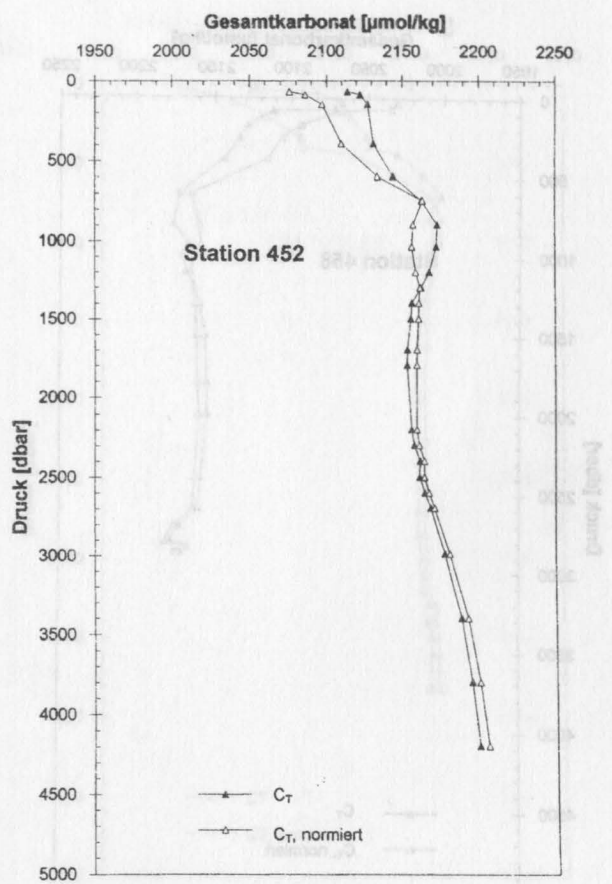
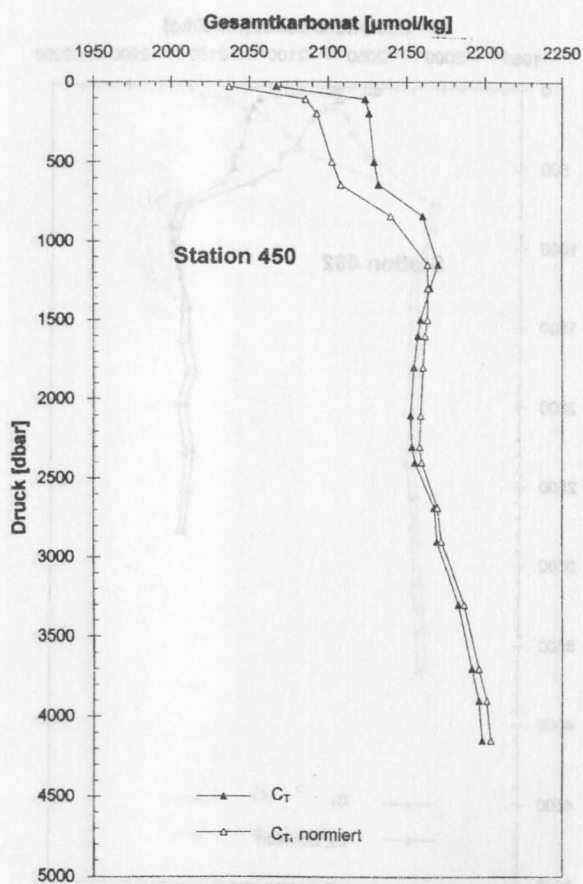
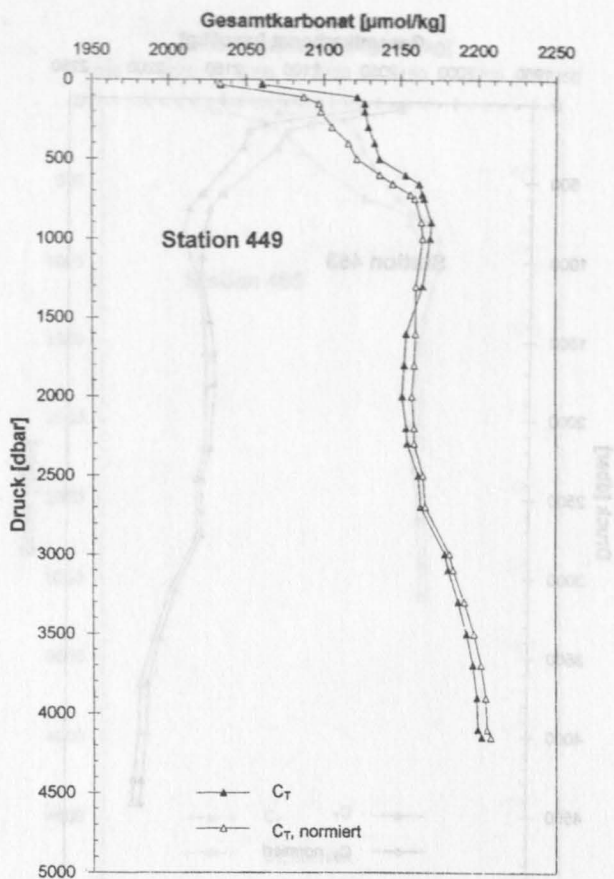
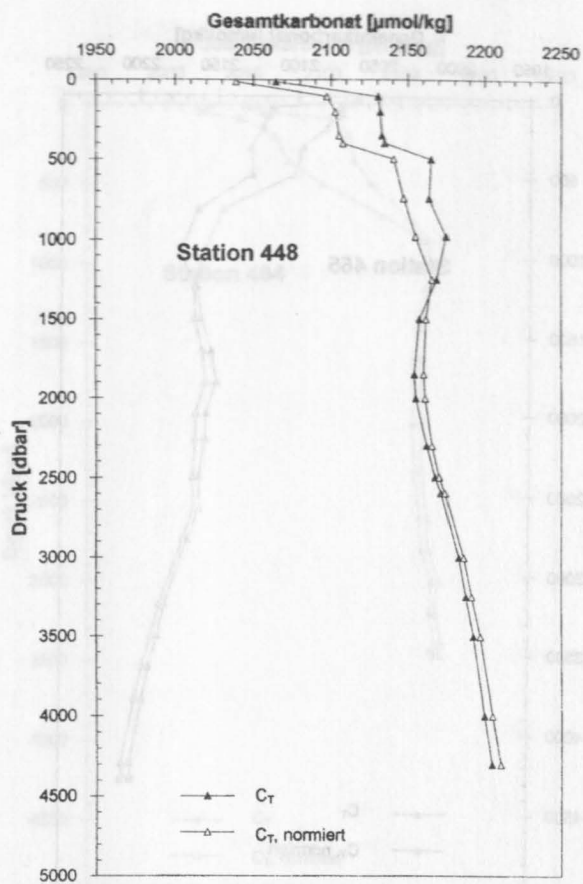


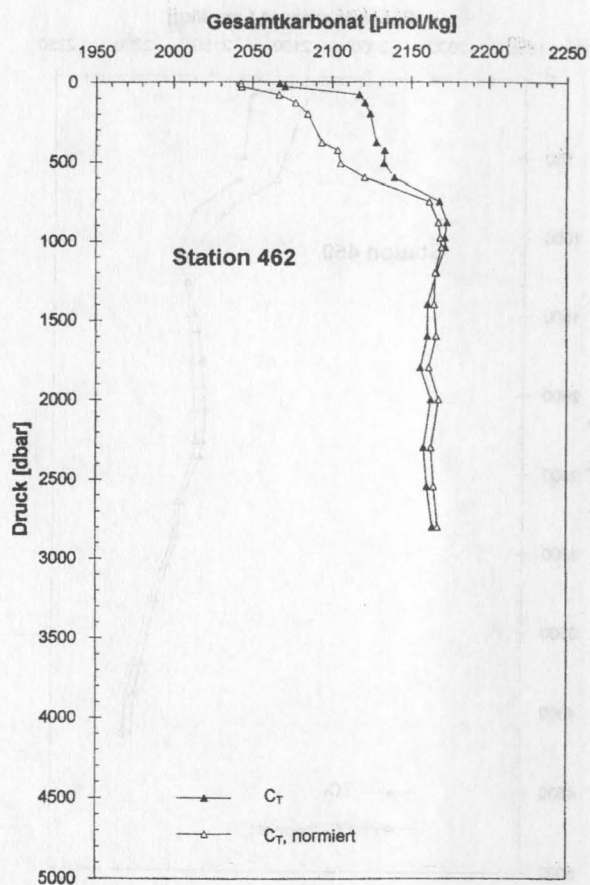
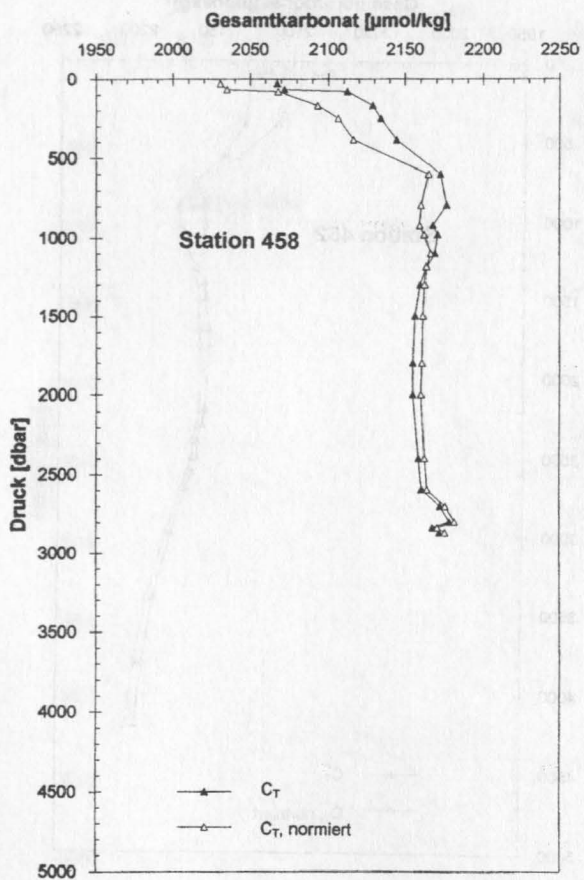
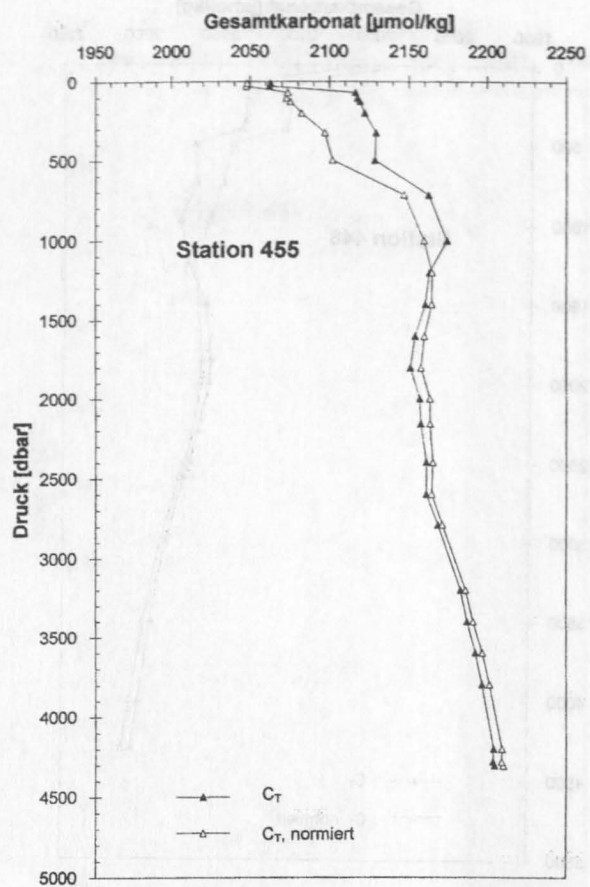
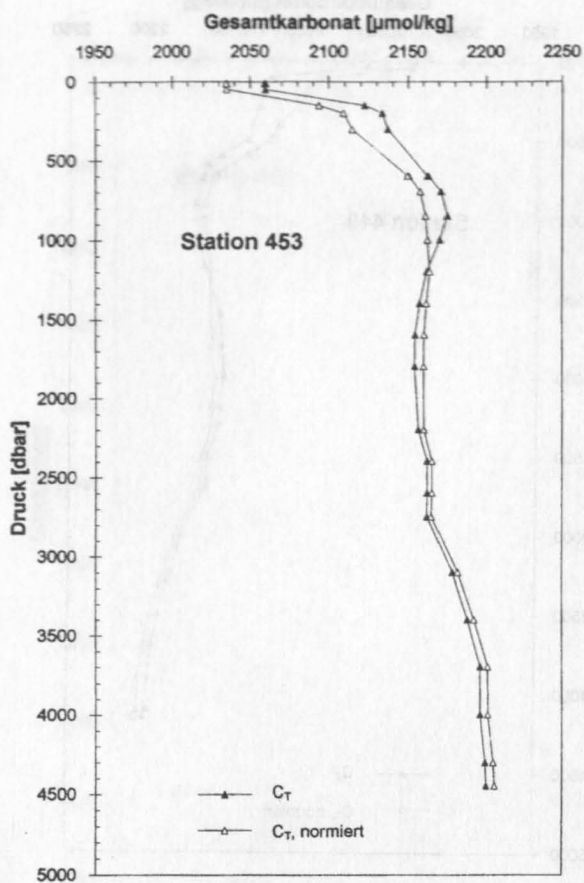


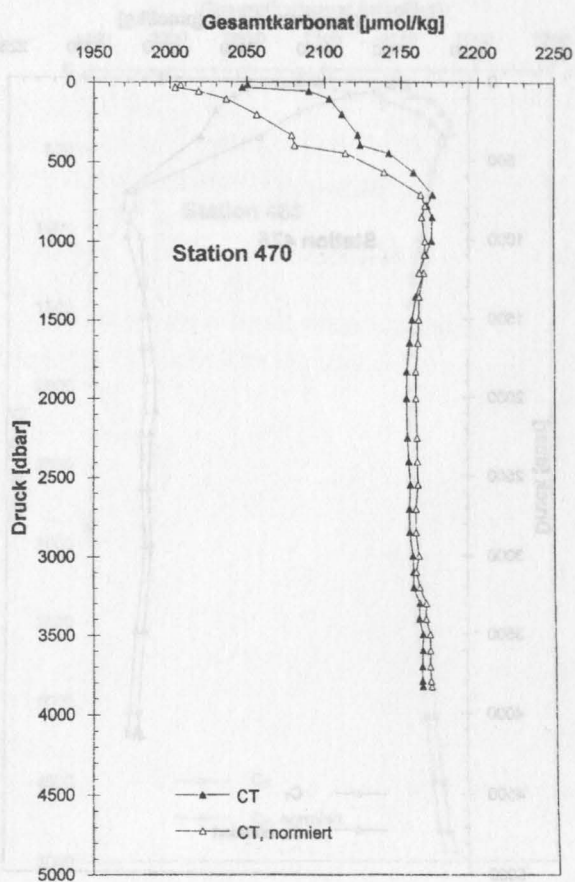
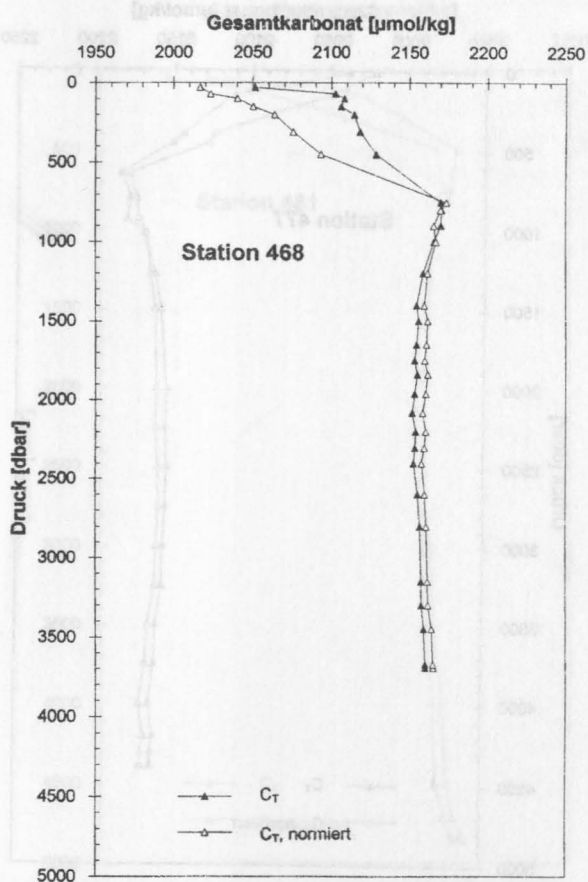
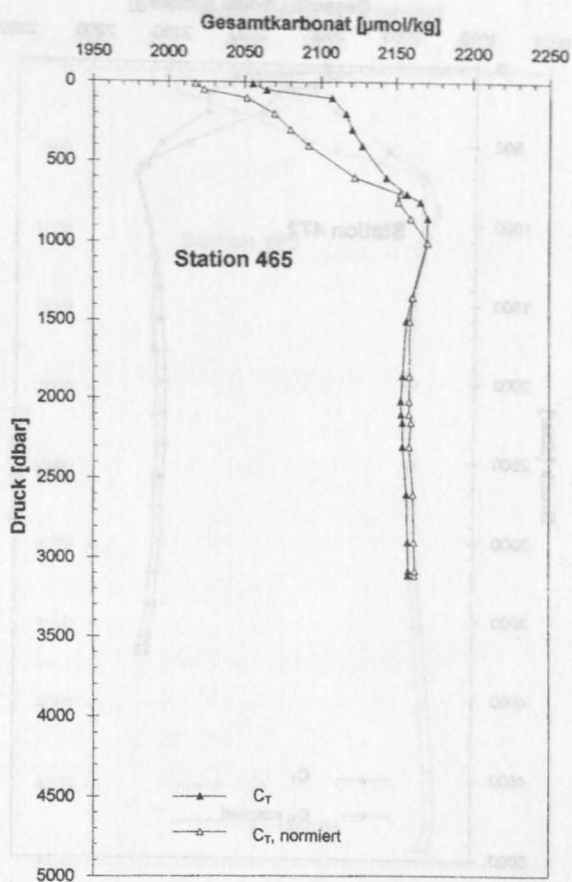
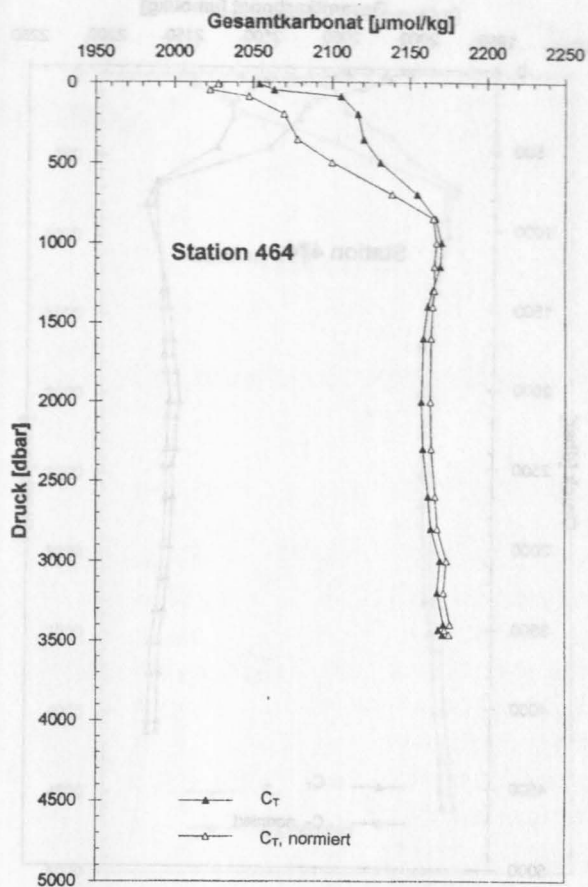
Anhang IV

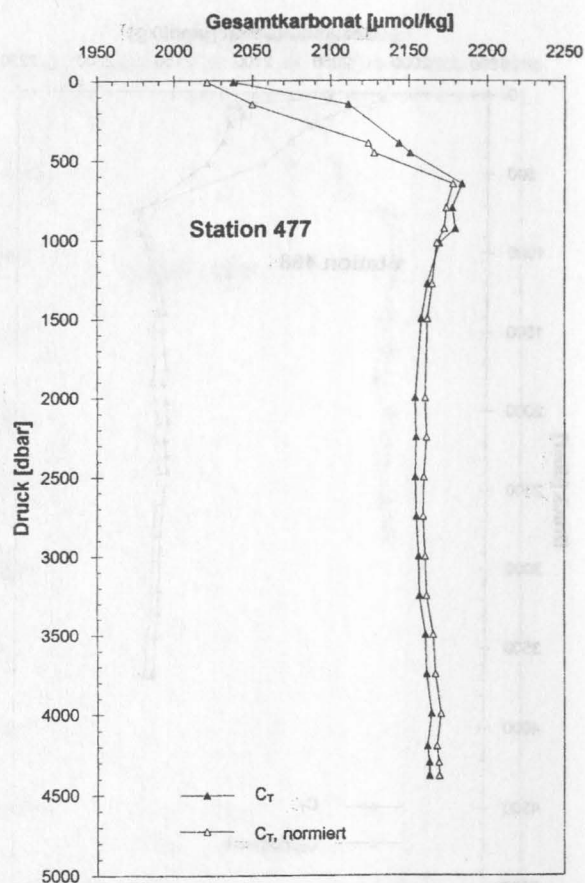
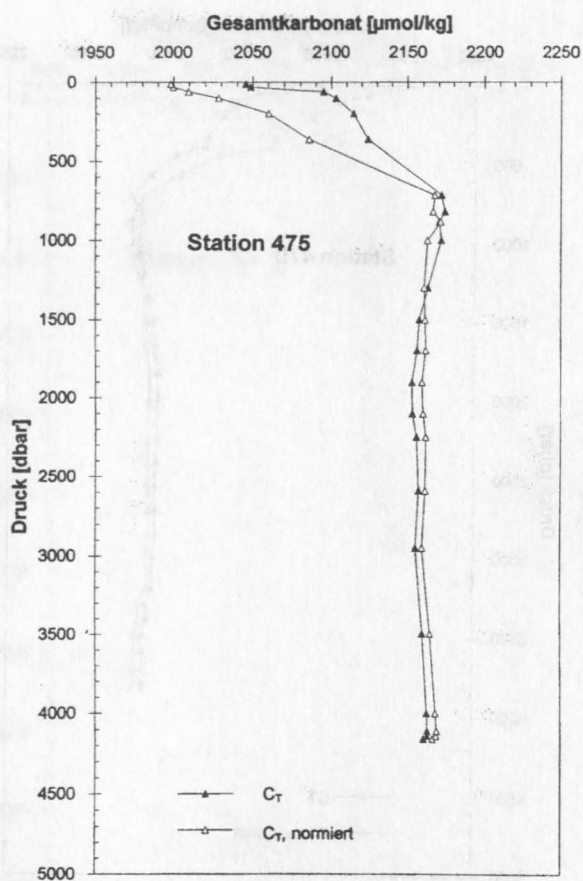
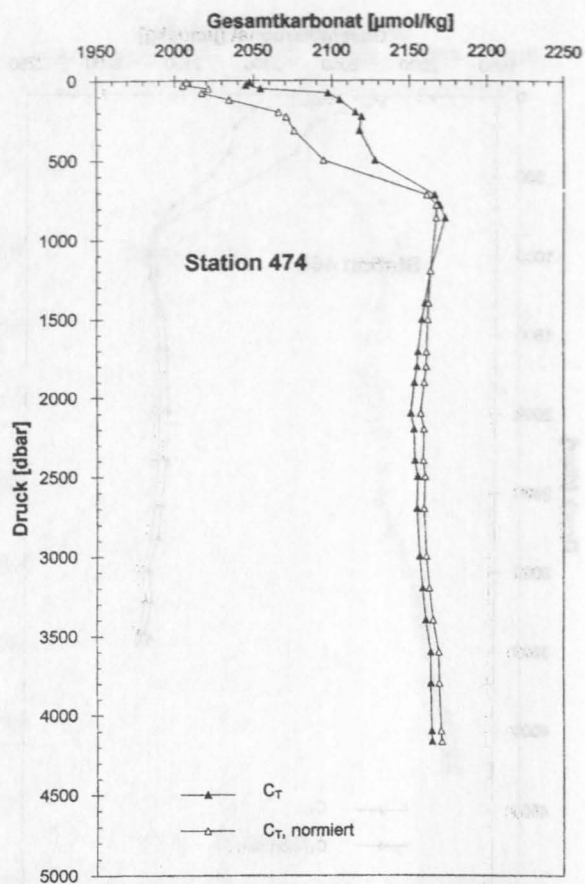
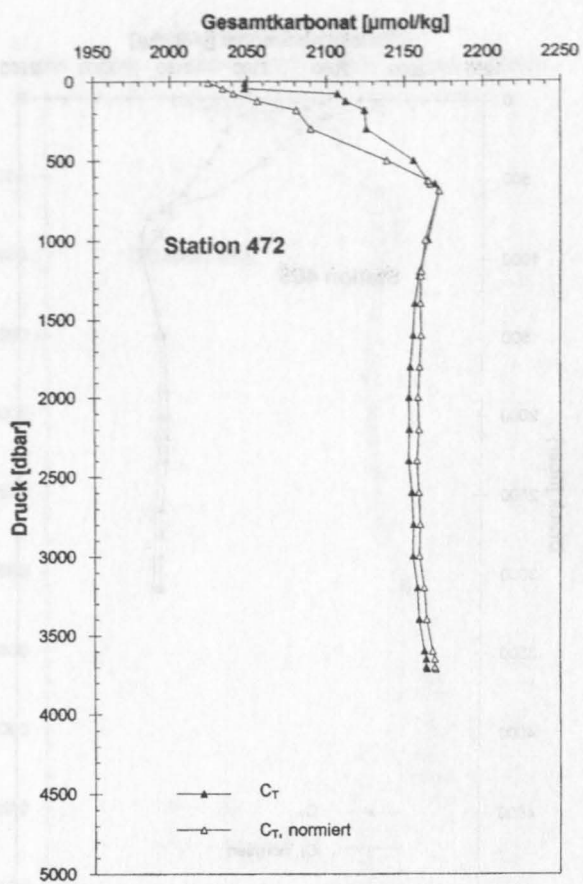




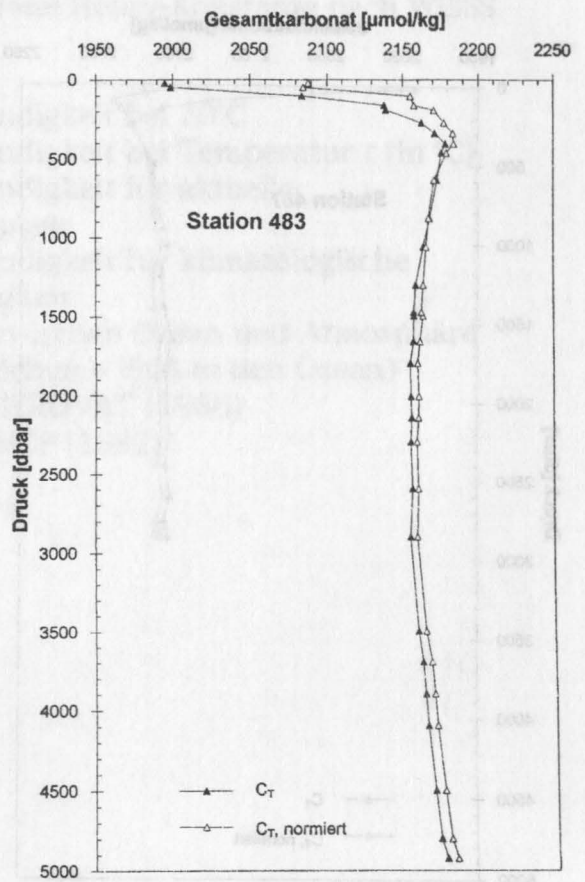
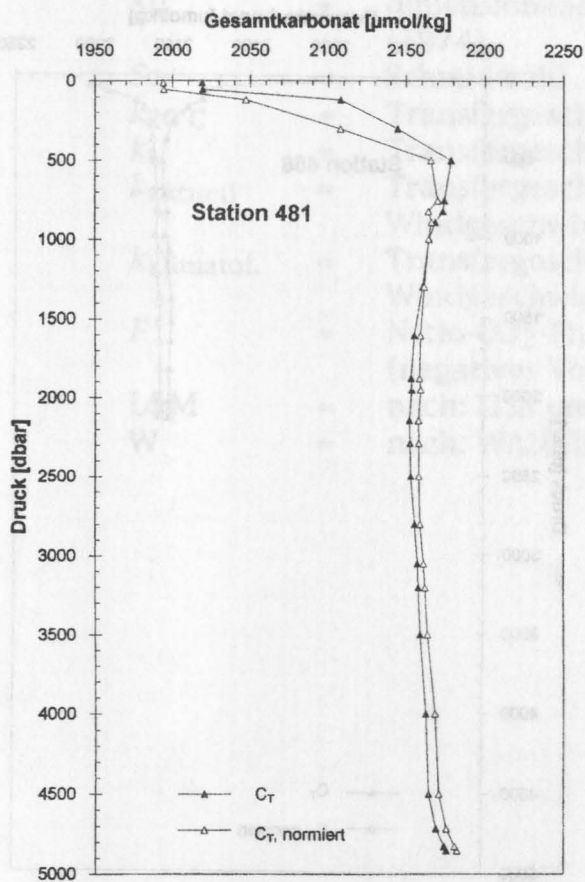
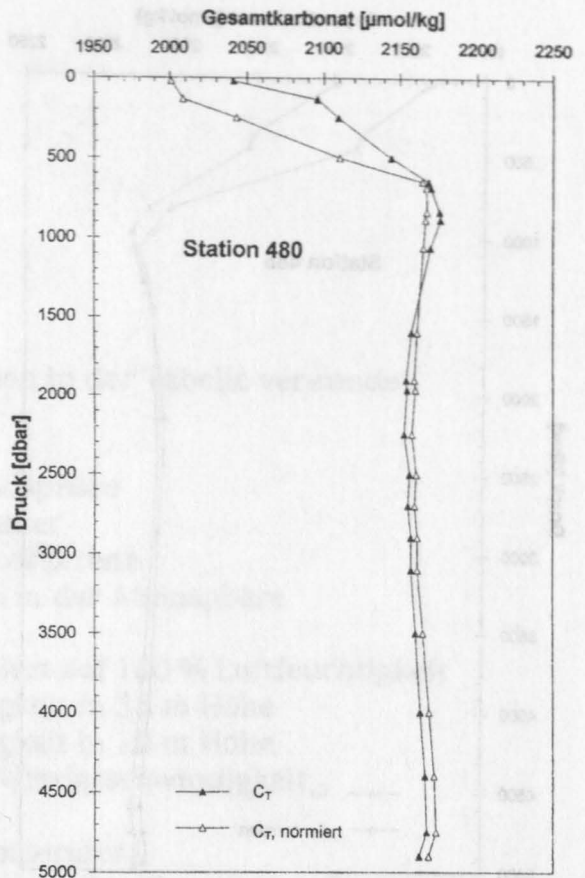
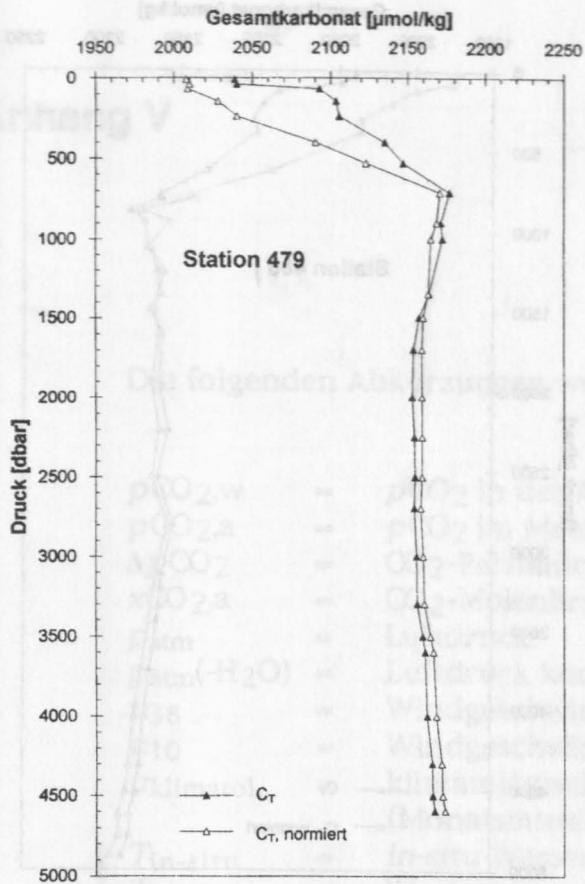




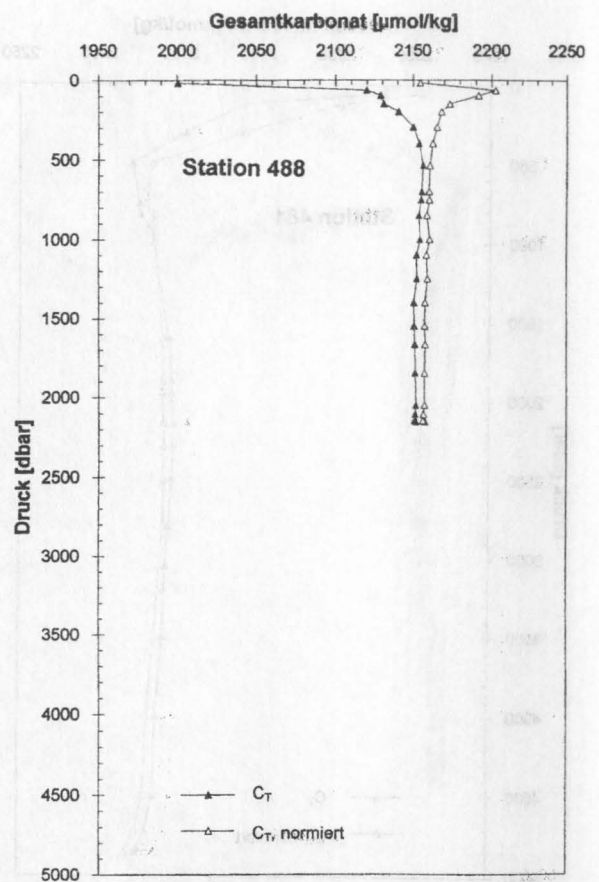
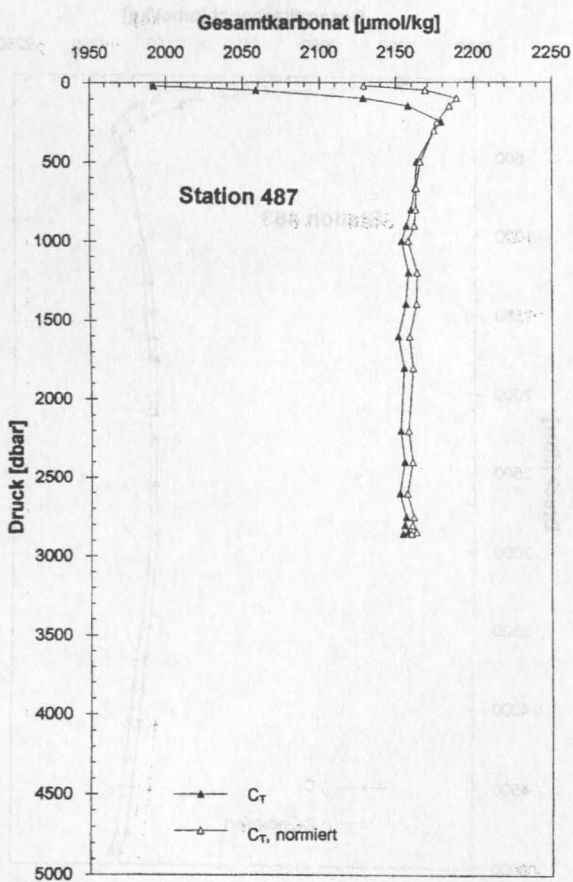
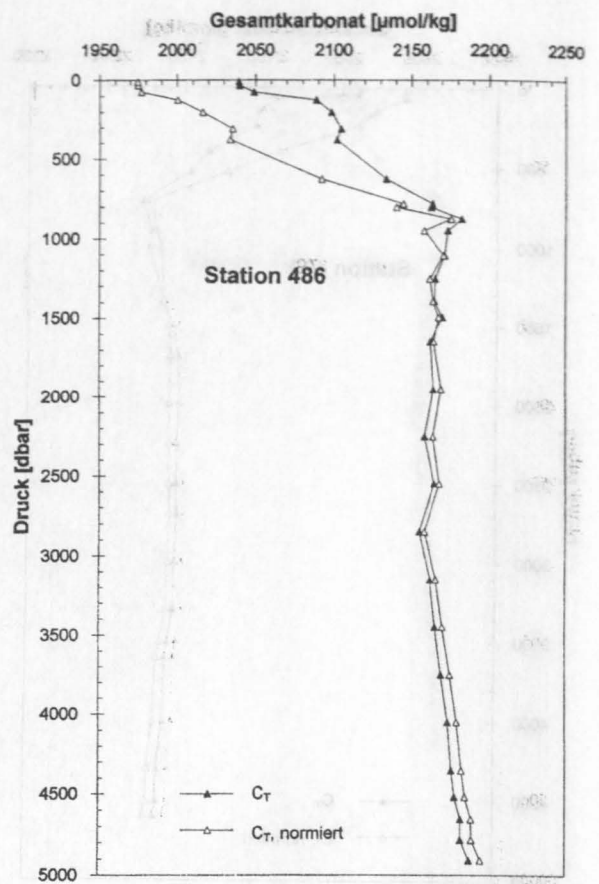
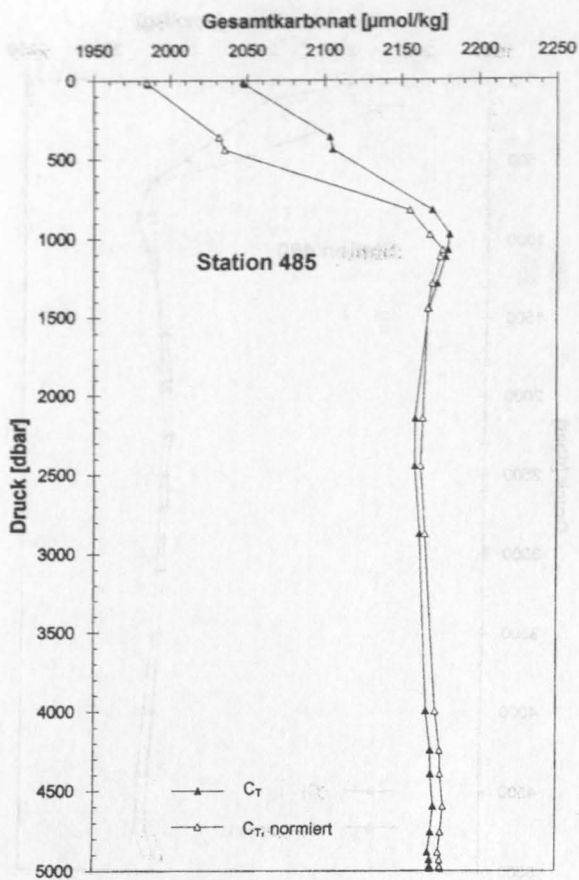












## Anhang V

Die folgenden Abkürzungen wurden in der Tabelle verwendet:

$p\text{CO}_{2,w}$	=	$p\text{CO}_2$ in der Atmosphäre
$p\text{CO}_{2,a}$	=	$p\text{CO}_2$ im Meerwasser
$\Delta p\text{CO}_2$	=	$\text{CO}_2$ -Partialdruckdifferenz
$x\text{CO}_{2,a}$	=	$\text{CO}_2$ -Molenbruch in der Atmosphäre
$p_{\text{atm}}$	=	Luftdruck
$p_{\text{atm}}(-\text{H}_2\text{O})$	=	Luftdruck korrigiert auf 100 % Luftfeuchtigkeit
$u_{38}$	=	Windgeschwindigkeit in 38 m Höhe
$u_{10}$	=	Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe
$u_{\text{klimatol.}}$	=	klimatologische Windgeschwindigkeit (Monatsmittel)
$T_{\text{in-situ}}$	=	<i>in-situ</i> Wassertemperatur
$T_{\text{skin}}$	=	Wassertemperatur an der Phasengrenzfläche zur Atmosphäre
$K_H$	=	dimensionsbehaftete Henry-Konstante nach WEISS (1974)
$Sc$	=	Schmidtzahl
$k_{20^\circ\text{C}}$	=	Transfargeschwindigkeit bei $20^\circ\text{C}$
$k_t$	=	Transfargeschwindigkeit bei Temperatur $t$ (in $^\circ\text{C}$ )
$k_{\text{aktuell}}$	=	Transfargeschwindigkeit für aktuelle Windgeschwindigkeit
$k_{\text{klimatol.}}$	=	Transfargeschwindigkeit für klimatologische Windgeschwindigkeit
$F$	=	Netto- $\text{CO}_2$ -Fluß zwischen Ozean und Atmosphäre (negatives Vorzeichen = Fluß in den Ozean)
L&M	=	nach: LISS und MERLIVAT (1986)
W	=	nach: WANNINKHOF (1992)

Länge	$p\text{CO}_2, \text{ w}$	$p\text{CO}_2, \text{ w}$	$p\text{CO}_2, \text{ a}$	$p\text{CO}_2, \text{ a}$	$\Delta p\text{CO}_2$	$\Delta p\text{CO}_2$	$x\text{CO}_2, \text{ a}$
	[ $\mu\text{atm}$ ]	SD [ $\mu\text{atm}$ ]	[ $\mu\text{atm}$ ]	SD [ $\mu\text{atm}$ ]	[ $\mu\text{atm}$ ]	SD [ $\mu\text{atm}$ ]	[ppmv]
8°-9°	323.3	2.0	362.5	3.8	-39.2	5.9	367.6
9°-10°	329.6	4.8	356.3	2.0	-26.7	6.8	361.9
10°-11°	327.4	3.7	349.9	2.2	-22.6	5.9	355.2
11°-12°	324.0	2.2	348.7	0.8	-24.7	3.0	354.1
12°-13°	321.1	2.1	348.9	0.5	-27.9	2.6	354.1
13°-14°	317.7	3.4	345.4	1.9	-27.7	5.4	353.6
14°-15°	310.2	2.2	339.7	1.2	-29.5	3.3	353.9
15°-16°	311.8		340.9		-29.1		354.0
16°-17°	313.3		342.1		-28.8		354.2
17°-18°	314.9	1.7	343.3	0.6	-28.4	2.3	354.3
18°-19°	319.1	1.1	340.5	1.5	-21.3	2.5	353.2
19°-20°	320.5	2.8	339.4	0.9	-18.9	3.7	353.5
20°-21°	319.5		345.8		-26.3	0.0	357.0
21°-22°	318.4	2.2	352.1		-33.7	2.2	360.6
22°-23°	322.2	3.5	358.4	0.0	-36.2	3.6	364.1
23°-24°	329.7	0.7	352.6	2.7	-22.9	3.4	357.9
24°-25°	327.6	1.9	351.1	0.4	-23.5	2.3	355.3
25°-26°	325.0	1.0	352.4	1.0	-27.5	2.0	356.4
26°-27°	320.4	2.1	350.4	1.7	-30.0	3.8	355.1
27°-28°	325.2	2.6	349.3	0.4	-24.1	3.0	355.2
28°-29°	325.4	1.3	351.7	0.6	-26.2	1.9	356.5
29°-30°	327.5	1.4	352.5	1.1	-25.0	2.6	357.1
30°-31°	324.4	1.6	355.1	0.6	-30.7	2.2	360.2
31°-32°	324.1	2.2	351.9	2.4	-27.8	4.5	358.5
32°-33°	323.1	1.7	349.3	1.6	-26.2	3.3	357.3
33°-34°	323.0	3.2	350.2	1.6	-27.2	4.8	356.0
34°-35°	318.7	1.4	350.4	1.0	-31.8	2.4	355.8
35°-36°	323.1	1.8	351.3	1.1	-28.2	2.9	358.0
36°-37°	321.5	1.2	353.7	1.0	-32.2	2.2	358.4
37°-38°	320.4	0.8	353.0	2.1	-32.6	2.9	357.3
38°-39°	316.4	2.0	350.3	0.2	-33.9	2.1	355.4
39°-40°	315.1	3.1	349.6	2.7	-34.5	5.8	360.1
40°-41°	311.8	1.1	347.1	1.7	-35.3	2.7	357.1
41°-42°	315.4	1.8	351.5	0.8	-36.2	2.7	357.2
42°-43°	313.5	1.6	352.8	2.0	-39.3	3.6	358.2
43°-44°	317.1	2.0	351.1	0.5	-34.0	2.6	357.5
44°-45°	316.2	2.2	349.9	1.9	-33.7	4.1	357.3
45°-46°	321.9	4.5	345.6	4.1	-23.7	8.6	358.7
46°-47°	320.4	1.7	342.9	1.3	-22.5	3.0	358.8
47°-48°	322.9		343.3		-20.3		358.5
48°-49°	325.5	8.7	343.7	1.4	-18.2	10.1	358.2
Mittelwert	320.7	2.3	349.2	1.4	-28.5	3.6	357.2



$p_{\text{atm}}$	$p_{\text{atm}}$	$p_{\text{atm}} (-\text{H}_2\text{O})$	$u_{38}$	$u_{38}$	$u_{10}$	$u_{\text{klimatol}}$
[kPa]	SD [kPa]	[kPa]	[m/s]	SD [m/s]	[m/s]	[m/s]
101.59	0.06	99.92	6.5	0.2	5.8	7.8
101.44	0.02	99.77	6.2	0.4	5.5	8.0
101.37	0.07	99.67	7.4	0.6	6.5	8.2
101.70	0.16	99.99	5.2	1.3	4.6	8.4
101.64	0.05	99.90	8.2	1.3	7.2	8.6
100.77	0.73	99.03	9.6	2.6	8.5	8.9
98.96	0.19	97.27	18.9	4.4	16.7	9.0
99.26	-	97.57	21.0	2.2	18.6	9.2
99.57	-	97.88	20.7	1.6	18.3	9.2
99.87	0.03	98.18	14.8	2.6	13.1	9.3
99.56	0.26	97.88	10.2	2.4	9.0	9.3
98.97	0.26	97.28	10.3	0.0	9.1	9.4
100.13	-	98.42	12.9	1.7	11.4	9.4
101.29	0.09	99.56	16.3	2.2	14.4	9.4
101.23	0.15	99.56	12.8	1.6	11.3	9.4
101.58	0.10	99.82	12.0	1.7	10.6	9.4
101.93	0.12	100.15	9.5	1.8	8.4	9.4
101.98	0.02	100.20	5.0	0.9	4.5	9.4
101.69	0.15	100.02	7.2	1.4	6.3	9.4
101.52	0.05	99.71	5.9	2.4	5.2	9.4
101.88	0.14	99.99	7.4	1.9	6.5	9.4
102.01	0.01	100.10	2.6	1.5	2.3	9.4
101.78	0.07	99.90	10.2	1.4	9.0	9.4
101.28	0.54	99.35	14.7	2.0	13.0	9.4
100.96	0.43	99.02	16.0	2.7	14.2	9.5
101.73	0.25	99.70	6.5	3.8	5.7	9.6
101.52	0.29	99.68	12.3	2.6	10.9	9.7
101.76	0.14	99.55	15.7	2.3	13.9	9.8
102.21	0.17	100.11	16.7	3.3	14.8	9.9
101.92	0.10	99.94	10.5	3.7	9.3	10.0
102.00	0.07	99.93	6.9	2.4	6.1	10.1
100.72	0.57	98.48	15.2	4.1	13.5	10.2
102.01	0.00	99.67	15.8	4.7	14.0	10.3
101.98	0.05	99.80	9.1	1.8	8.1	10.2
101.61	0.18	99.89	12.9	3.6	11.4	10.2
101.87	0.09	99.50	10.2	2.5	9.0	10.1
101.58	0.34	99.25	2.9	2.2	2.5	10.1
99.11	0.49	96.52	15.0	4.2	13.3	10.0
99.11	0.24	96.57	21.4	2.0	18.9	9.9
98.89	-	96.98	18.3	3.2	16.2	9.9
98.66	0.38	97.24	15.0	1.4	13.3	9.8
100.99	0.19	99.10	11.6	2.2	10.3	9.4

$T_{\text{in-situ}}$	$T_{\text{in-situ}}$	$T_{\text{skin}}$	Salzgehalt	Salzgehalt	$K^0 (T_{\text{in-situ}})$	$K^0 (T_{\text{skin}})$	$\Delta p \text{CO}_2^{\text{skin}}$
[°C]	SD [°C]	[°C]	(p.s.u.)	SD (p.s.u.)	[mol/L·atm]	[mol/L·atm]	[µatm]
15.31	0.11	15.10	35.018	0.031	0.0381	0.0383	-41.5
15.26	0.12	15.05	35.100	0.038	0.0381	0.0383	-28.9
15.62	0.25	15.41	35.215	0.039	0.0377	0.0379	-24.8
15.63	0.28	15.42	35.192	0.087	0.0377	0.0379	-26.9
15.98	0.19	15.77	35.158	0.016	0.0373	0.0375	-30.1
15.96	0.19	15.75	35.081	0.031	0.0373	0.0375	-29.9
15.53	0.11	15.32	35.053	0.032	0.0378	0.0380	-31.6
15.48	-	15.27	35.053	-	0.0379	0.0381	-31.3
15.44	-	15.23	35.053	-	0.0379	0.0382	-31.0
15.39	0.04	15.18	35.053	0.012	0.0380	0.0382	-30.6
15.44	0.05	15.23	35.082	0.014	0.0379	0.0381	-23.5
15.50	0.09	15.29	35.108	0.021	0.0378	0.0381	-21.1
15.64	-	15.43	35.091	-	0.0377	0.0379	-28.5
15.79	0.19	15.58	35.074	0.056	0.0375	0.0377	-36.0
15.21	0.42	15.00	34.980	0.108	0.0382	0.0384	-38.5
16.04	0.19	15.83	35.241	0.029	0.0372	0.0374	-25.1
16.21	0.10	16.00	35.247	0.044	0.0370	0.0372	-25.7
16.31	0.06	16.10	35.216	0.057	0.0369	0.0371	-29.7
15.27	0.30	15.06	34.996	0.080	0.0381	0.0384	-32.2
16.48	0.58	16.27	35.136	0.084	0.0367	0.0370	-26.3
17.22	0.08	17.01	35.318	0.134	0.0359	0.0361	-28.4
17.37	0.23	17.16	35.476	0.083	0.0357	0.0359	-27.2
17.16	0.44	16.95	34.946	0.173	0.0360	0.0363	-32.9
17.55	0.48	17.34	35.089	0.146	0.0356	0.0358	-30.0
17.65	0.92	17.44	35.136	0.216	0.0355	0.0357	-28.3
18.34	1.03	18.13	35.274	0.251	0.0348	0.0350	-29.3
16.81	0.43	16.60	34.978	0.060	0.0364	0.0366	-33.9
19.68	0.15	19.47	35.544	0.053	0.0334	0.0336	-30.3
18.89	0.55	18.68	35.287	0.202	0.0342	0.0344	-34.3
18.01	0.11	17.80	34.967	0.028	0.0351	0.0354	-34.8
18.67	0.56	18.46	35.201	0.113	0.0344	0.0347	-36.0
19.88	0.35	19.67	35.522	0.122	0.0332	0.0334	-36.6
20.58	0.08	20.37	35.286	0.083	0.0326	0.0328	-37.4
19.55	1.95	19.34	34.744	0.881	0.0337	0.0339	-38.3
15.75	0.60	15.54	33.138	0.230	0.0379	0.0381	-41.5
20.81	0.86	20.60	35.534	0.490	0.0324	0.0326	-36.0
20.54	0.36	20.33	35.839	0.045	0.0326	0.0328	-35.8
22.25	0.70	22.04	35.909	0.178	0.0311	0.0313	-25.6
22.00	0.34	21.79	35.767	0.118	0.0313	0.0315	-24.4
17.36	-	17.15	33.900	-	0.0360	0.0362	-22.5
12.73	1.17	12.52	32.034	0.250	0.0418	0.0421	-20.5
17.13	0.40	16.92	35.050	0.125	0.0362	0.0364	



Sc	$k_{20^{\circ}\text{C}}$ (L&M)	$k_t$ (L&M)	$k_{\text{aktuell}}$ (W)	$k_{\text{klimatol.}}$ (W)	F (L&M)	F (W,akt.)	F (W,klim.)
[ ]	[cm/h]	[cm/h]	[cm/h]	[cm/h]	[mmol/m <sup>2</sup> d]	[mmol/m <sup>2</sup> d]	[mmol/m <sup>2</sup> d]
845.0	6.8	5.8	9.2	20.7	-2.1	-3.3	-7.4
847.3	5.9	5.0	8.2	22.0	-1.2	-2.0	-5.4
831.3	8.9	7.6	11.7	23.4	-1.5	-2.4	-4.8
830.7	3.5	2.9	5.8	24.5	-0.7	-1.3	-5.5
815.8	11.0	9.4	14.6	25.9	-2.3	-3.6	-6.5
816.4	14.5	12.4	20.0	27.5	-3.1	-5.0	-6.8
835.2	49.3	41.8	76.9	28.1	-11.2	-20.6	-7.5
837.3	60.6	51.3	95.4	29.0	-13.6	-25.3	-7.7
839.4	59.0	49.8	92.5	29.3	-13.1	-24.2	-7.7
841.6	28.1	23.7	47.2	29.6	-6.1	-12.2	-7.7
839.2	16.0	13.6	22.3	29.9	-2.6	-4.3	-5.8
836.7	16.3	13.8	22.8	30.3	-2.4	-3.9	-5.2
830.3	22.8	19.4	35.8	30.7	-4.6	-8.5	-7.3
824.1	35.9	30.6	57.8	30.8	-9.3	-17.5	-9.4
849.4	22.7	19.0	35.1	30.4	-6.3	-11.6	-10.1
812.9	20.6	17.7	31.4	31.1	-3.6	-6.4	-6.3
806.1	14.2	12.3	19.7	31.2	-2.6	-4.1	-6.5
801.8	3.1	2.7	5.6	31.3	-0.6	-1.4	-7.6
846.9	8.4	7.1	11.0	30.4	-1.9	-3.0	-8.3
794.6	5.1	4.5	7.6	31.4	-0.9	-1.6	-6.7
764.8	8.9	7.9	12.2	32.0	-1.8	-2.8	-7.2
759.2	0.4	0.3	1.5	32.1	-0.1	-0.3	-6.9
767.3	16.0	14.2	23.4	32.0	-3.8	-6.2	-8.5
752.0	27.3	24.4	48.9	32.3	-5.8	-11.6	-7.7
748.5	34.2	30.7	58.4	33.1	-6.8	-13.0	-7.4
722.8	6.7	6.1	9.7	34.3	-1.4	-2.2	-7.8
781.3	21.4	18.7	33.7	33.7	-5.2	-9.4	-9.4
676.6	32.8	30.9	59.3	37.0	-7.0	-13.4	-8.4
703.2	38.0	35.1	65.8	37.0	-9.3	-17.4	-9.8
735.0	16.8	15.2	25.3	37.0	-4.2	-7.0	-10.2
711.1	7.9	7.2	11.3	38.3	-2.0	-3.2	-10.7
669.9	30.2	28.6	55.9	40.3	-7.9	-15.4	-11.1
647.6	33.2	31.9	61.1	41.4	-8.8	-16.9	-11.4
680.6	13.3	12.5	19.8	40.0	-3.7	-5.8	-11.7
825.7	22.8	19.4	35.9	35.9	-6.9	-12.8	-12.8
640.4	16.0	15.5	25.6	40.4	-4.1	-6.8	-10.7
648.7	0.4	0.4	2.0	39.7	-0.1	-0.5	-10.5
598.0	29.1	29.2	57.6	40.6	-5.2	-10.2	-7.2
605.1	62.4	62.2	116.1	39.9	-10.5	-19.6	-6.7
759.4	46.3	41.2	75.9	35.3	-7.2	-13.3	-6.2
972.9	29.1	22.9	45.1	30.8	-4.2	-8.3	-5.6
774.4	22.1	19.6	36.0	32.5	-4.8	-8.7	-8.0

## **Danksagung**

Zuallererst möchte ich Herrn Professor Jan Duinker ganz besonders danken, der mir die Möglichkeit gab, ein so spannendes und vielseitiges Thema im Rahmen des Forschungsprojektes "Die Steuerfunktion der Karbonatsystems für die CO<sub>2</sub>-Aufnahme durch den Ozean" bearbeiten zu dürfen, und mich bei meiner Arbeit stets sehr wohlwollend unterstützte.

Ich bedanke mich bei Professor Erwin Suess für die Übernahme des Korreferates.

Ich danke ganz besonders Dr. Ludger Mintrop für die viele Mühe mit den zur Verfügung gestellten Alkalinitätsdaten, die vielen anregenden Diskussionen und vor allem das fröhliche Arbeitsklima, das uns bei unserer bisherigen gemeinsamen Arbeit stets begleitet hat.

Meinen herzlichen Dank möchte ich auch Frau Susanne Schweinsberg, Hergen Johannsen und Frank Malien aussprechen, die mit ihrem Geschick auf See und an Land viel zu einer zuverlässigen Analytik und einwandfreien Daten beigetragen haben.

Herrn Thomas Viergutz möchte ich für die Entwicklung der Systemsoftware und die Geduld mit mir danken.

Vielen Dank an Frau Annette von Hippel für die Filtration und an Frau Cornelia Reinecke für die Messung der Chlorophyll-Proben.

Herrn Dr. Koltermann und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die prima Kooperation vor, während und nach der Meteor-Reise 30-2.

Meinen Kollegen in der Abteilung Meereschemie danke ich für das gute Arbeitsklima und die offene Umgangsweise. Dr. Detlef Schulz-Bull sei ganz herzlich dafür gedankt, daß er auf vielfältige Weise und in ungezählten Fällen mit Rat und Tat zur Stelle war. Frau Ute Weidinger gilt mein Dank für das engagierte Korrekturlesen dieser Arbeit. Der Zentralwerkstatt bin ich für die liebevolle Herstellung meines Plexiglaschassis dankbar.

Viele Personen haben mit ihren kleinen alltäglichen Hilfestellungen dazu beigetragen, daß ich mich am Institut für Meereskunde sehr wohl fühle. Ihnen allen gilt mein Dank.

Schließlich möchte ich meiner Frau Andrea für die liebevolle Unterstützung während aller Phasen dieser Arbeit und meiner Tochter Nina für den Verzicht auf viele Stunden gemeinsamen Spiels aus tiefstem Herzen danken.